SÉRIE E
N° D'ORDRE : 34

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. MARTINET
Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

PREMIÈRE THÈSE

HEXADIÈNES DISUBSTITUÉS ET TRANSPOSITION ALLYLIQUE ÉTUDE CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1 JUIL 1961, devant la Commission d'examen

Président : M. R. RAMBAUD

Membres du Jury :

M. E. DUBOIS
M. J. COLONGE
Mlle DONDON

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0017

SÉRIE E
N° D'ORDRE : 34

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. MARTINET
Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

PREMIÈRE THÈSE

HEXADIÈNES DISUBSTITUÉS ET TRANSPOSITION ALLYLIQUE ÉTUDE CHIMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 1 JUIL 1961, devant la Commission d'examen

Président : M. R. RAMBAUD

Membres du Jury :

M. E. DUBOIS
M. J. COLONGE
Mlle DONDON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTE DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

-=-=-=-

DOYEN

M. REMY Paul

DOYENS HONORAIRES

M. DUBOIS Emmanuel
M. HOVASSE Raymond
M. DELANGE Hubert

ASSESSEUR

M. DUBOIS Emmanuel

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel	T	Physique
M. HOVASSE Raymond	T	Zoologie Générale et Appliquée
M. CHAZE Jean	T	Botanique pure et appliquée
M. RAMBAUD René	T	Chimie
M. REMY Paul	T	Chimie Industrielle
M. BLANC Eugène	T	Mécanique Rationnelle
M. ROQUES Maurice	T	Géologie Minéralogie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	T TP	Minéralogie
M. TRUFFAULT Robert	T TP	Chimie
M. LUTZ Hubert	T TP	Zoologie
M. RAOULT Gaston	T	Physique
M. SAMUEL Pierre	T	Calcul Différentiel et Intégral
M. CHAMPAGNAT Paul	T	Physiologie végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	T TP	Chimie P.C.B.
M. KRASNER Marc	T	Algèbre Supérieur
M. AVAN Louis	T	Physique Expérimentale
M. PARIAUD Jean-Charles	T	Chimie-Physique
Mme HENNEQUIN Françoise		Mathématiques
M. de PUYTORAC Pierre		Biologie (3ème cycle)
Melle BERTHET Ginette		Physique
Mme AVAN Madeleine		Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. COMBE René	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
Melle DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique
M. SAUREL Jean	Physique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. LAFON Jean-Pierre	Mathématiques
M. HENNEQUIN Paul (chargé d'ens.)	Mathématiques
M. MAISONNEUVE Jacques (ch. d'en)	Géologie Appliquée

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BRETAGNE Gaëtan

A MON MAITRE

Monsieur René RAMBAUD

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Institut de Chimie de CLERMONT-FERRAND

Hommage de respect et de reconnaissance

A MES PARENTS

A MA FEMME

Nous avons effectué nos recherches dans les Laboratoires de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, sous la direction de Monsieur le Professeur RAMBAUD, Directeur de l'Institut de Chimie.

Qu'il nous soit permis de témoigner à Monsieur le Professeur RAMBAUD, l'expression de notre plus vive gratitude et de notre respectueux attachement. Ses conseils éclairés et la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire, mettant à notre disposition tout le matériel et les appareils nécessaires, nous ont permis de réaliser ce travail.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à Monsieur le Professeur DUBOIS, à Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur adjoint de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lyon, qui nous ont fait l'honneur de participer à notre jury.

Nous tenons à assurer Mademoiselle DONDON, Maître de Conférences de Chimie-Physique, de notre respectueuse reconnaissance, pour les conseils judicieux qu'elle nous a toujours si aimablement prodigués.

Que Monsieur le Professeur KIRRMANN, Directeur adjoint de l'Ecole Normale Supérieure, Monsieur le Professeur SOUCHAY, veuillent bien accepter l'expression de notre reconnaissance pour les conseils qu'ils nous ont donnés dans le domaine de la Polarographie.

INTRODUCTION

Si l'étude des transpositions allyliques a déjà donné lieu à un grand nombre de travaux, la plupart d'entre eux ne concernent que des substances à la fois monoéthyléniques et monofonctionnelles. Les réactions de composés diéthyléniques n'ont été qu'assez rarement abordées et nous avons, pour cette raison, jugé utile d'y consacrer nos recherches.

Dès 1892, Griner (1) substitue du brome aux hydroxyles du divinylglycol (dihydroxy-3,4 hexadiène- 1,5) et attribue à son dérivé, la structure d'un dibromo- 3,4 hexadiène- 1,5. En 1927, E. Farmer et ses collaborateurs (2) puis en 1928, C. Prévost (3) s'accordent pour estimer que le dibromure de Griner résulte plus exactement d'une double transposition allylique, inséparable de sa formation, et ils le classent comme le dibromo- 1,6 hexadiène-2,4 trans-trans. Karrer (5) et Bateman (7) s'attachent de leur côté à étudier l'action de la N Bromosuccinimide sur l'hexadiène-1,5. Dans un domaine voisin, C. Prévost et Melle Bidon (4) s'intéressent plus tard, à la bromation de la fonction alcool, dans les monohydroxypentadiènes et les monohydroxyhexadiènes.

Le travail que nous présentons traite d'hexadiènes disubstitués. Nous avons tout d'abord pensé qu'il serait intéressant de comparer les résultats obtenus par Griner, Prévost et Farmer à ceux que pourrait donner la substitution d'atomes de chlore aux hydroxyles du divinylglycol. R. Rambaud (25) a, en effet, montré que, dans des molécules du type vinylglycolique, le remplacement par le chlore ou par le brome, du groupement hydroxyle ne suivait pas les mêmes lois : la réaction de chloration est normale alors que la bromation s'accompagne toujours de transposition.

Nous avons constaté que le divinylglycol fournit par chloration non pas un seul, mais deux dichlorohexadiènes ; ces deux dihalogénures, soumis à leur tour, à l'action de réactifs variés se sont montrés capables de réactions de substitution ou d'élimination, fréquemment accompagnées de migrations intramoléculaires.

Les structures de tous nos composés, inédits ou non, ont été précisées par l'examen de leurs spectres (infra-rouge, Raman et ultra-violet). Une étude polarographique nous a permis de confirmer leur configuration et d'avancer des hypothèses sur les mécanismes des réactions qui les produisent ou auxquelles on peut les soumettre.

L'exposé qui suit se divise en deux parties :

La première débute par une vue d'ensemble des réactions chimiques qui nous ont conduit aux dichlorohexadiènes, puis à leurs dérivés de substitution. Elle comporte, par la suite, des développements relatifs à l'étude spectrale, ainsi qu'à l'étude polarographique éventuelle de nos différents composés. Elle s'achève sur un dernier chapitre consacré aux essais d'interprétation des mécanismes réactionnels.

La deuxième partie est plus spécialement réservée à l'exposé de certains détails expérimentaux, relatifs à nos modes opératoires.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

LES REACTIONS CHIMIQUES

Tous les produits que nous avons étudiés dérivent, par une ou plusieurs réactions chimiques successives, du dihydroxy-3,4 hexadiène- 1,5 (divinylglycol)

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH_2 \qquad (I)$$

La structure de certains d'entre eux n'a souvent pu être connue sans ambiguïté qu'après les études spectrales, qui font l'objet du deuxième chapitre. Pour une meilleure compréhension de notre texte, il nous a toutefois paru opportun d'indiquer dès maintenant, pour chacune de nos réactions, l'architecture moléculaire précise des composés qu'elles mettent en cause.

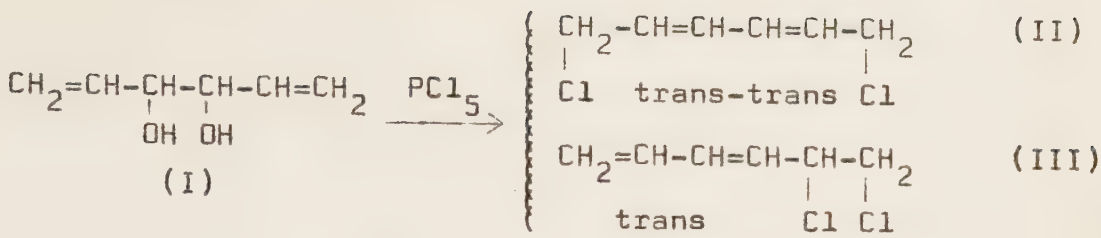
A) REACTIONS DE SUBSTITUTION DANS LA SERIE DES HEXADIENES - 1,5 DISUBSTITUES en - 3,4

1° - Chloration du divinylglycol

L'action du pentachlorure de phosphore et celle du chlorure de thionyle sur le dihydroxy- 3,4 hexadiène- 1,5 ont été toutes deux envisagées.

- Avec le pentachlorure de phosphore

Nous avons observé une réaction anormale qui, par le jeu de deux transpositions allyliques successives, conduit à un mélange de dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (II) et de dichloro-5,6 hexadiène- 1,3 trans (III) :



On obtient environ deux fois plus du premier dichlorure que du second.

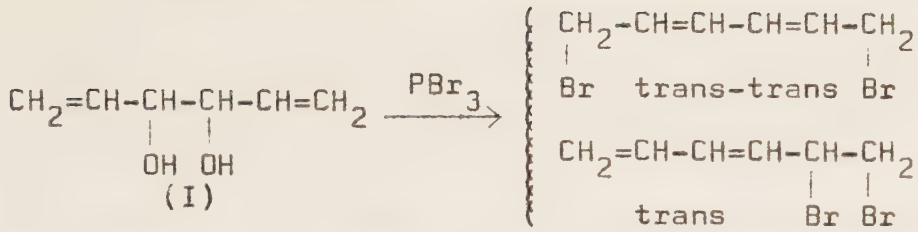
- Avec le chlorure de thionyle

Il se forme un mélange beaucoup plus complexe duquel il est seulement possible d'isoler de petites quantités du dichloro hexadiène (II). La partie la plus importante de ce mélange est formée d'un ensemble inséparable de produits contenant du soufre, probablement assimilables, selon les travaux de Y. Etienne et R. Soulas (6) à des chlorosulfites d'alcoyle.

2° - Bromation du divinylglycol

E. Farmer et ses collaborateurs (2) puis C. Prévost (3) reprenant un travail de Griner (1) ont montré que le traitement du divinylglycol par le tribromure de phosphore conduisait, par réaction anormale, à la formation de dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (IV). Cependant E. Farmer note que, parallèlement à cette réaction, s'observe la production normale du dibromo- 3,4 hexadiène-1,5 isolable d'avec son isomère.

Comparée aux résultats de la chloration par le pentachlorure de phosphore, la formation de cette dernière substance pouvait sembler douteuse. Nous avons répété les opérations de nos devanciers et avons pu confirmer la formation de deux dibromures isomères, séparables l'un de l'autre. Le plus abondant répond bien à la formule IV mais celui qui l'accompagne, en quantité nettement moindre, est en réalité le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (V).



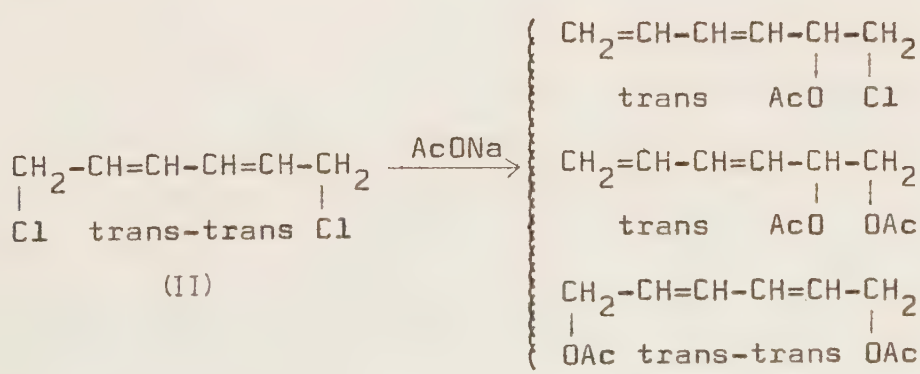
Ce dernier est instable ; il s'altère très rapidement.

B) REACTIONS DE SUBSTITUTION DANS LA SERIE DES HEXADIENES - 2,4 TRANS-TRANS DISUBSTITUES EN 1,6

Griner, E. Farmer et C. Prévost ont utilisé le dibromo hexadiène (IV) comme source d'autres hexadiènes disubstitués. Notre dérivé chloré de même structure pouvait conduire à des résultats nouveaux, puisque les substances chlorées, plus stables que les bromées, sont en général moins réactives qu'elles et que les phénomènes de transposition intramoléculaire, observés avec les chlorures allyliques, ne sont pas toujours semblables à ceux qui se manifestent avec les bromures correspondants (25). Nous avons donc soumis le dichloro-hexadiène (II) à l'action de divers agents de substitution.

1° - Acétylation du dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans

La réaction de l'acétate de sodium donne lieu à des phénomènes de transposition intramoléculaire. Elle fournit un mélange de trois composés



Déjà C. Prévost et E.Farmer, par action de l'acétate de sodium sur le dibromure- 1,6, avaient, l'un comme l'autre, isolé le diacétate (VIII).

C. Prévost avait, en outre, noté la formation d'une autre substance qu'il avait obtenue partiellement polymérisée. Il l'avait supposée être soit le diacétoxy- 5,6 hexadiène- 1,3 (VII) soit le diacétoxy- 3,6 hexadiène- 1,4, soit un mélange de ces deux isomères.

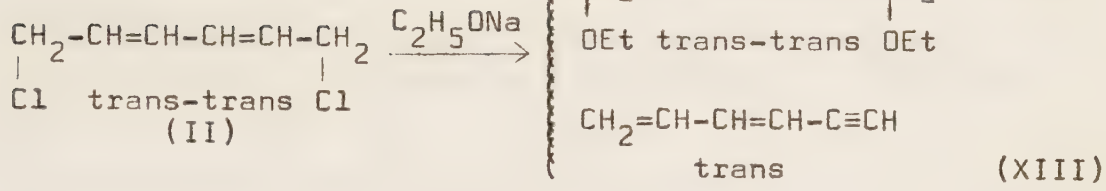
La production de bromo- 6 acétoxy- 5 hexadiène- 1,3 n'avait pas été envisagée. Nous avons voulu vérifier qu'il ne s'en formait effectivement pas. De fait, ayant soumis à traitement par l'acétate de sodium le dibromo hexadiène (IV), nous avons obtenu les seuls diacétates (VII) et (VIII) sans parvenir à isoler de bromo- 6 acétoxy- 5 hexadiène- 1,3.

Cette particularité peut tenir soit à la plus grande réactivité du brôme que du chlore (le bromo- 6 acétoxy- 5 hexadiène- 1,3 serait, dans les conditions où il peut naître, immédiatement transformé en diacétate- 5,6), soit à l'extrême polymérisabilité du produit (le chloro- 6 acétate- 5 se polymérise lui-même très facilement).

Nous n'avons jamais pu, et pas mieux en traitant le dibromure qu'en utilisant le dichlorure, mettre en évidence la formation de diacétoxy- 3,6 hexadiène- 1,4. En règle générale, il ne semble pas possible d'atteindre les hexadiènes- 1,4 disubstitués en 3,6, par le jeu de transpositions intramoléculaires, à partir des hexadiènes- 2,4 disubstitués en 1,6. Nous reviendrons sur ce point, par la suite, lors de l'interprétation des mécanismes de nos réactions.

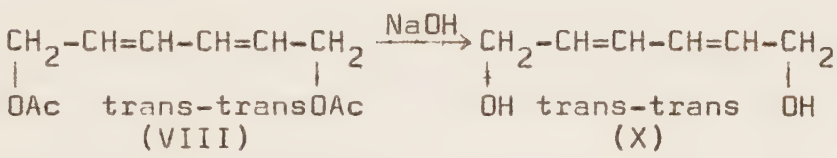
2° - <u>Ethoxylation du dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans</u>

L'éthylate de sodium transforme, par une réaction normale, le dichlorure en le dérivé diéthoxylé correspondant, produit déjà obtenu (1,2,3) par éthoxylation du dibromo hexadiène (IV). Cette réaction s'accompagne d'une réaction secondaire de désaturation. En même temps que le composé diéthoxylé, il se forme, en très petite quantité, une substance volatile, exempte d'halogène, spontanément polymérisable. Le polymère, que nous avons seul pu isoler, paraît identique au polymère de l'hexadiène- 1,3 yne- 5 trans



3° - <u>Saponification sodique du diacétoxy - 1,6 hexadiène - 2,4 trans-trans</u>

Cette réaction, bien entendu normale, constitue le mode classique d'accès au dihydroxy - 1,6 hexadiène - 2,4 trans-trans (X) (2,3). C'est dans le seul but de nous procurer ce dernier produit que nous l'avons d'ailleurs effectuée



C) REACTIONS DE SUBSTITUTION DANS LA SERIE DES HEXADIENES - 1,3 TRANS DISUBSTITUES EN 5,6

A notre connaissance, le seul composé de cette série cité dans la littérature est le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 (V). Il a été préparé à côté du dibromure (IV) (26) par addition de brôme à l'hexatriène. Nulle réaction n'en a été décrite, en raison sans doute de son extrême instabilité.

Nous avons obtenu cinq autres composés de ce type. Quatre sont issus de réactions chimiques conduisant simultanément à des hexadiènes- 2,4 trans-trans disubstitués en 1,6.

a) Diverses analyses élémentaires ou fonctionnelles s'accordent avec la présence dans leurs molécules d'une chaîne en C_6 présentant deux groupements substituants et deux liaisons éthyléniques : ils sont du type général $C_6 H_8 \begin{smallmatrix} -A \\ -B \end{smallmatrix}$

b) Pour chacun d'eux, la réfraction moléculaire expérimentale présente, par rapport à la réfraction moléculaire théorique (*), une exaltation compatible avec la conjugaison des liaisons éthyléniques ; celle-ci est, au surplus, confirmée par les spectres d'absorption ultra-violet (cf. page 48).

c) Les réactions de substitution auxquelles on peut les soumettre donnent le plus souvent des mélanges où figurent des substances de type hexadiénique- 2,4. Compte tenu de leurs modes d'obtention, ceci nous entraîne à les représenter par des formules dans lesquelles les carbones saturés sont porteurs des substitutions. Nous pourrions donc déjà, de ce seul fait, les classer comme des hexadiènes- 1,3 disubstitués en 5,6.

$$CH_2 = CH - CH = CH - \underset{A}{\underset{|}{CH}} - \underset{B}{\underset{|}{CH_2}}$$

L'étude de leurs spectres infra-rouge et Raman confirme ce point de vue (cf. page 32).

Le dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (III) est suffisamment résistant pour qu'on ait la possibilité d'en isoler et d'en manipuler des doses appréciables. Nous l'avons soumis à acétoxylation, à éthoxylation, à saponification, et avons pu comparer les résultats de ces opérations à ceux observés lors de traitements analogues réalisés sur l'hexadiène disubstitué isomère (II).

La principale difficulté rencontrée au cours de ces essais provient de l'extrême tendance à la polymérisation que manifestent tous nos composés. Bien que conservés à 0° C et à l'obscurité, certains de nos liquides (en particulier le dihydroxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans) s'altèrent spontanément en quelques jours ; leur viscosité augmente peu à peu et en un laps de temps, variable selon l'échantillon ce dernier se transforme en une résine transparente, incolore ou légèrement jaunâtre. A chaud, la polymérisation est encore plus rapide ; on s'efforce de la limiter, au cours des distillations, en opérant

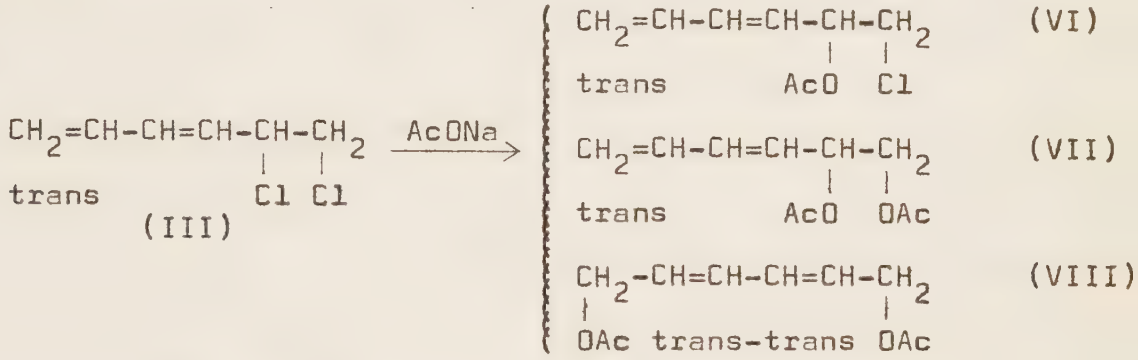
---

(*) Ces valeurs sont indiquées pour chaque substance dans la deuxième partie.

à la plus basse température possible par réduction de la pression, en procédant sous atmosphère inerte et en présence d'antioxygène. Toutes nos manipulations ont dû être effectuées sous atmosphère d'azote, un peu d'hydroquinone jouant le rôle de stabilisant.

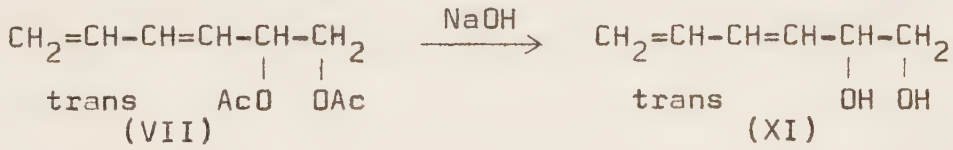
1° - Acétylation du dichloro - 5,6 hexadiène - 1,3 trans

Qualitativement le dichlorure- 5,6 (III) réagit comme le dichlorure - 1,6 (II). Il donne le même mélange de trois composés ; seules sont un peu modifiées, leurs proportions relatives



2° - Saponification sodique du diacétoxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans

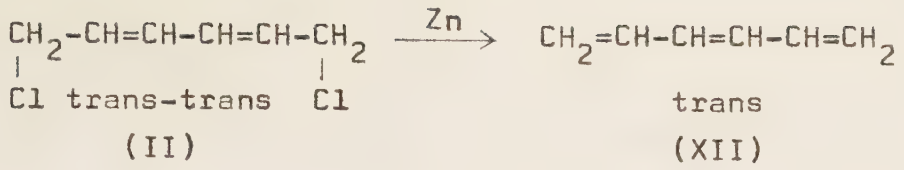
C'est une réaction évidemment normale, Elle fournit le diol attendu :



D) REACTIONS DE DESHALOGENATION DES DIHALOGENO-HEXADIENES

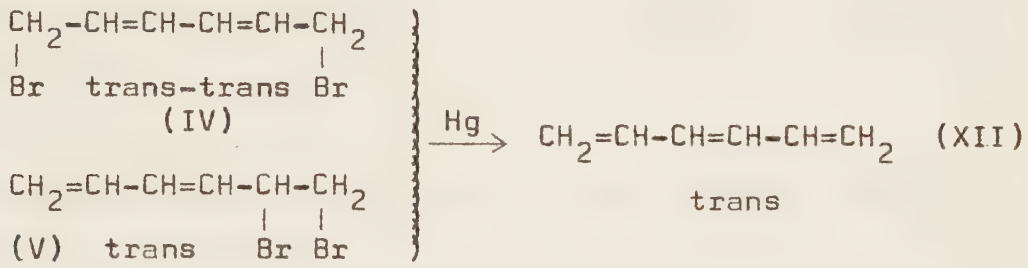
1° - Par le zinc

Le zinc en milieu alcoolique transforme le dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans en hexatriène- 1,3,5 trans (2). Nous avons constaté que, dans des conditions analogues, le dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans donne également ce même carbure :



2° - <u>Par le mercure</u>

Nous avons étudié l'action du mercure sur les deux dibromures (IV) et (V), en raison du comportement particulier de ces composés lors de leur réduction à l'électrode à gouttes de mercure. Le métal se comporte en agent de déshalogénation et conduit à l'hexatriène trans (XII)



3° - <u>Par les alcoolates de sodium</u>

Selon Farmer (2) l'éthylate de sodium réagirait sur le prétendu dibromo- 3,4 hexadiène- 1,5 - en fait sur le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans- pour donner du divinylacétylène. Cette conclusion est douteuse puisqu'elle repose sur une fausse identification du produit mère.

Nous avons traité le dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans, beaucoup plus stable et plus aisément accessible que le dibromure de même structure, par l'éthylate et l'isoamylate de sodium : ce n'est pas du divinylacétylène mais de l'hexadiène- 1,3 yne- 5 trans qui naît de cette opération

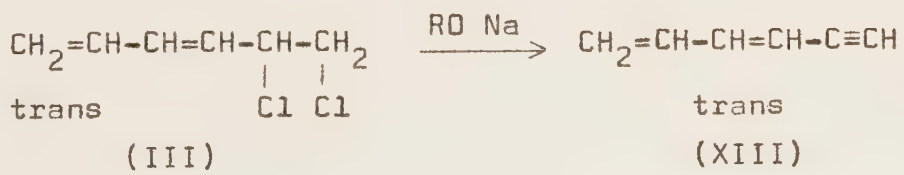


TABLEAU RECAPITULATIF

Le tableau 1 rassemble les divers hexadiènes disubstitués connus.

Y sont figurées :

1° - par un trait plein, les réactions que nous avons personnellement effectuées.

2° - par un trait pointillé celles ayant fait l'objet de publications antérieures et que nous n'avons pas reproduites.

3° - par un trait plein doublé d'un trait pointillé celles que nous nous sommes borné à reproduire, des publications antérieures en ayant déjà fait état.

Les formules encadrées :

1° - d'un trait plein sont celles de produits dont nous avons donné la première description,

2° - d'un trait pointillé sont celles qui s'appliquent à des substances déjà citées dans la littérature mais dont les structures avaient été décrites de façon imprécise ou inexacte.

Les autres formules correspondent à des substances de structure et de mode d'accès bien définis.

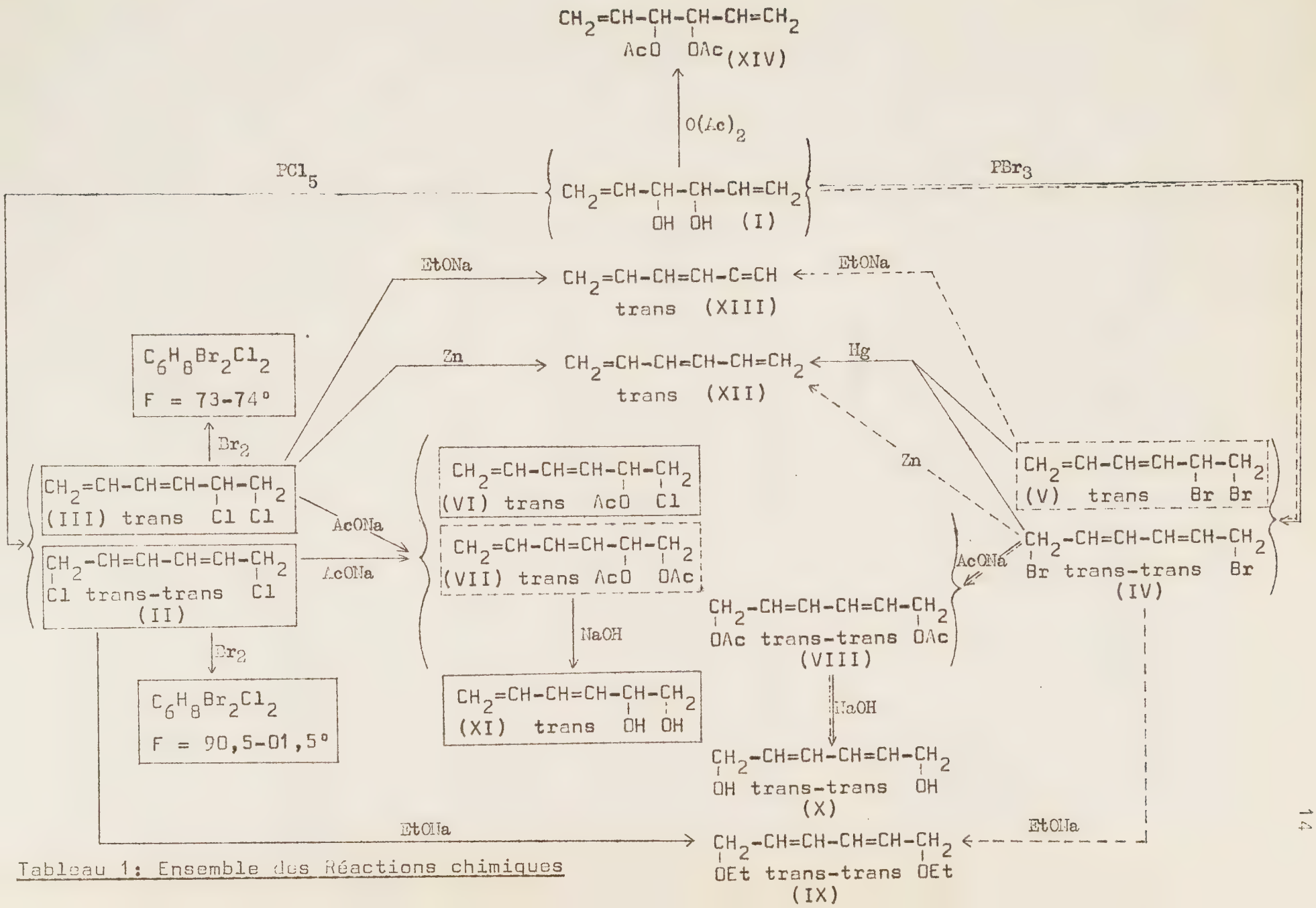


Tableau 1: Ensemble des Réactions chimiques

CHAPITRE DEUXIEME

PROPRIETES SPECTRALES DES HEXADIENES DISUBSTITUES RELATIONS AVEC LEUR STRUCTURE

La plupart de nos réactions chimiques mettent en jeu des transpositions intramoléculaires. Dans ces conditions il est incertain de déduire la structure d'un composé de celle de sa substance-mère. Les moyens qui permettent de préciser cette structure avec le plus de certitude sont d'ordre physique ; l'étude des spectres infra-rouge, Raman, ultra-violet est l'un des plus efficaces.

Nous y avons systématiquement fait appel pour chacun de nos composés.

A) SPECTRES DE VIBRATION-ROTATION (Infra-rouge et Raman)

L'étude de ces spectres a été conduite selon le principe habituel ; nous avons essayé d'attribuer une ou plusieurs raies à chaque particularité structurale de diènes substitués de structure jugée indiscutable : ceux, tout d'abord, dont le tableau de la page 14 présente les formules non encadrées, mais d'autres aussi de structures voisines et également connues sans ambiguïté.

Par déduction (*) nous avons pu préciser l'architecture moléculaire de nos composés nouveaux. Accessoirement, ceci nous a permis d'attribuer certaines raies à des particularités structurales de ces composés.

Rappel de notions fondamentales

Chaque bande d'absorption ou raie de diffusion correspond à un mode donné de vibration de certains des atomes qui composent la molécule. On convient de distinguer essentiellement deux types de vibrations :

(*) On trouvera la description de nos spectres dans la partie expérimentale.

1) les vibrations de liaison ("stretching vibrations") : elles peuvent être symétriques (ν_s) ou asymétriques (ν_a) (fig.1).

2) les vibrations de déformation ("deformation vibrations") elles se manifestent :

a) pour un atome trigonal (tel qu'un atome de carbone avec une liaison éthylénique) soit dans le plan de liaison (vibration plane δp) soit hors de ce plan (vibration gauche, δg), [type AX_2, fig.2]

b) pour un atome tétragonal soit symétriquement (δs) soit asymétriquement (δa) [type AX_3, fig. 2]

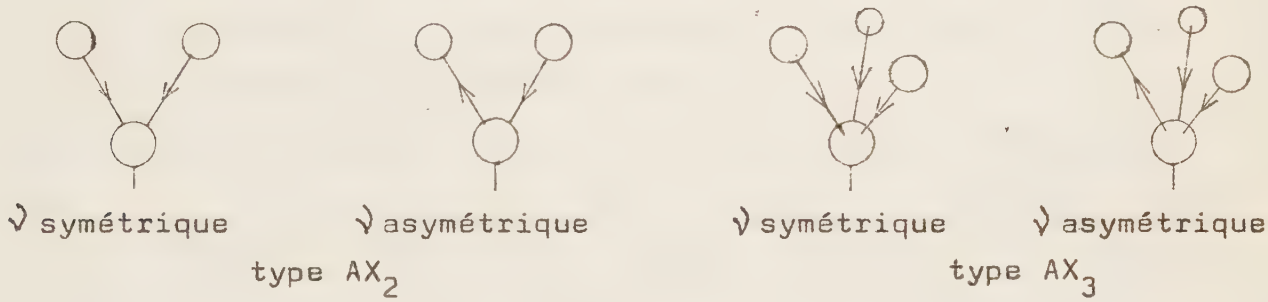


fig. 1 : vibrations de liaison

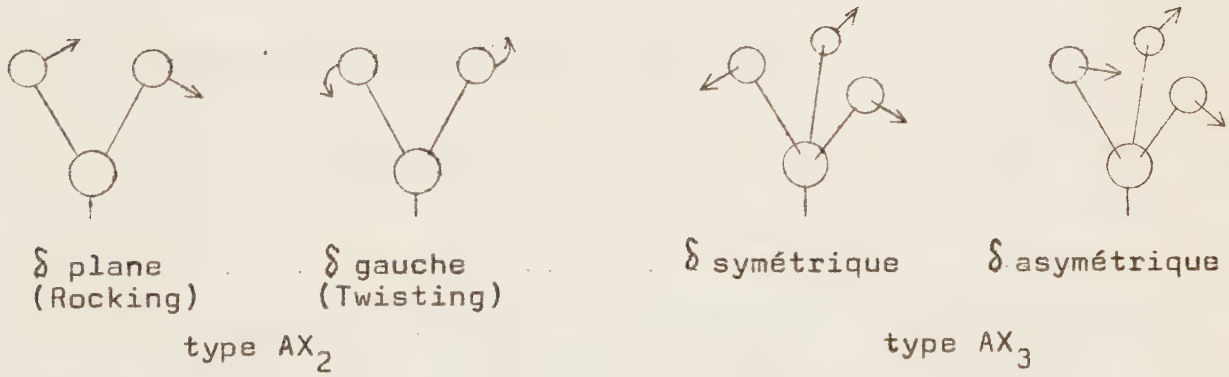


fig. 2 : exemples de vibrations de déformation

Déterminer la structure d'une molécule polyfonctionnelle, d'après les bandes d'absorption de son spectre infra-rouge ou les raies de son spectre Raman pose un problème complexe.

Une molécule polyfonctionnelle peut, en effet, être considérée comme un assemblage de divers groupements monofonctionnels. Cependant ses spectres infra-rouge et Raman ne seront pas exactement ceux qui correspondraient à la superposition des bandes spectrales caractéristiques de ces groupements. L'influence mutuelle (8) de ces derniers peut entraîner :

1 - un déplacement de certaines de leurs bandes d'absorption ou raies de diffusion.

2 - une modification dans l'intensité de ces bandes ou raies pouvant aller jusqu'à leur disparition.

3 - l'apparition de bandes ou raies spectrales nouvelles.

L'étude des spectres de molécules organiques de structure connue et proche de celle étudiée apporte à ce point de vue d'utiles renseignements. Les comparaisons entre spectres infra-rouge et spectres Raman fournissent souvent, de leur côté, d'utiles données.

I - HEXADIENES- 1,5 DISUBSTITUES EN - 3,4

$$\begin{array}{cccccccc} & & & A & & A & & \\ & & & | & & | & & \\ CH_2 & = & CH & - & CH & - & CH & - CH = CH_2 \\ (1) & & (2) & & (3) & & (4) & \quad (5) \quad (6) \end{array} \qquad (a)$$

Nous avons réalisé le spectre Raman et le spectre infra-rouge des dihydroxy - 3,4 (A = OH) et diacétoxy- 3,4 (A = OAc) hexadiènes- 1,5. On y doit relever les raies attribuables aux groupements vinyle, ainsi que celles relatives aux groupements A.

1° - Groupements vinyle

Ces deux groupements occupent dans la molécule des positions symétriques, les liaisons multiples n'y sont pas conjuguées.

On est en droit d'estimer, de ce fait, que les fréquences (*) des raies apportées par leur présence seront celles mêmes du groupement vinyle type, telles que le tableau 2 (page 19) en donne la liste, telles, au surplus, qu'on les rencontre (cf. tableau 3, page 20) dans les spectres infra-rouge et Raman de l'hexadiène- 1,5. Si quelque déplacement de raies s'observe, il ne doit provenir que de l'influence des groupements fonctionnels A. Il dépend alors de la nature même de A et doit, ce que le tableau 4 (page 21) confirme, se retrouver sans changement appréciable, dans toute molécule telle que :

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{A}{|}}{CH} - R \qquad (R = H \text{ ou alcoyle})$$

2° - Groupements substituants

a) groupement hydroxyle

Le groupement hydroxyle amène plusieurs raies caractéristiques : ν de O-H et ν de C-O sont les plus communément observées.

- la raie de liaison C-O

On attribue à cette liaison, pour les alcools secondaires α, β éthyléniques, le domaine de fréquence 1074-1012 cm^{-1} (30, 31).

Le spectre du divinylglycol doit n'avoir qu'une seule bande dans ce domaine, en raison de la symétrie de la molécule et bien que celle-ci présente deux groupements alcool. On y trouve effectivement une bande unique soit à 1028 cm^{-1} (I.R.), soit à 1035 cm^{-1} (Raman).

(*) Dans tout ce qui suit les fréquences seront exprimées en nombre d'onde par centimètre (cm^{-1}).

Tableau 2 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations I.R. et Raman de $-CH=CH_2$

Infra-rouge	Raman	Vibration	Symbole	Références I.R.	Références Raman
3092-3077	3080	ν asymétrique de $=C<^{H}_{H}$	$\nu a=CH_2$	9,10	15
3025-3012	-	ν asymétrique de $=C<^{H}_{H}$ *	$\nu a=CH-$	10	-
vers 2990	-	ν symétrique de $=C<^{H}_{H}$	$\nu s=CH_2$	11	-
1850-1800	-	harmonique de δ_g $=CH_2$	h	13	-
1643	1642	ν symétrique de $>C=C<$	$\nu s>C=C<$	10	15,41
1420-1410	1416	δ plane de $=C<^{H}_{H}$	δp $=CH_2$	10,12	15
1300-1290	1294	δ plane de $=C<^{H}$ *	δp $=CH-$	14	15
995-985	996	δ gauche de $=C<^{H}$	δg $=CH-$	10,12	15
915-905	912	δ gauche de $=C<^{H}_{H}$	δg $=CH_2$	10	15

* observées aussi pour les composés éthyléniques disubstitués (cf. tableau 5, page 27)

Tableau 3 : nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations de CH_2=CH-CHA-CHA-CH≡CH_2

Vibration	A = H		A = OH		A = OAc	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu a=CH_2$	-	3092 (16)	-	3093 *	-	3091 *
$\nu a=CH-$	-	3014 (16)	-	3022 *	-	3022 *
$\nu s=CH_2$	-	2980 (16)	-	2990 *	-	2998 *
$\nu s>C=C<$	-	1649 (17)	1637 *	1648 *	1647 *	1648 *
$\delta p=CH_2$	-	1415 ($^{16}_{17}$)	1416 *	1420 *	1429 *	1429 *
$\delta p=CH-$	-	1299 ($^{16}_{17}$)	-	1292 *	-	1293 *
$\delta g=CH-$	990 (63)	998 (16)	988 *	993 *	987 *	992 *
$\delta g=CH_2$	913 (63)	912 (16)	925 *	932 *	944 *	927 *

* Détermination personnelle

Tableau 4 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations de $CH_2=CH-CH_2A$

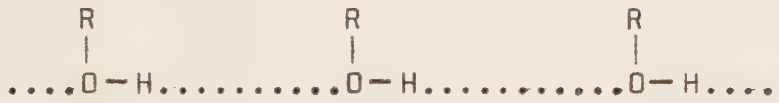
Vibration	A = H		A = OH		A = OAc	
	IR *	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{a=CH_2}$	-	3085 (19)	-	3090 (22)	-	3090 (23)
$\nu_{a=CH-}$	-	3015 (19)	-	3011 (22)	-	3022 (23)
$\nu_{s=CH_2}$	-	2984 (19)	-	2987 (22)	-	2988 (23)
ν_{s} C=C	1645 (18)	1647 (19)	1650 (24)	1645 (22)	1645 (21)	1649 (23)
$\delta_{p=CH_2}$	1420 (18)	1415 (19)	1410 (24)	1422 (22)	1431 (21)	1428 (23)
$\delta_{p=CH-}$	1297 (18)	1296 (19)	1285 (24)	1287 (22)	-	1295 (23)
$\delta_{g=CH-}$	994 (18)	-	993 (24)	991 (22)	988 (21)	990 (23)
$\delta_{g=CH_2}$	912 (18)	919 (19)	916 (24)	910 (22)	933 (21)	928 (23)

* Spectre infra-rouge de $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

- <u>la raie de liaison O-H</u>

La position de cette raie dépend des associations par liaison hydrogène qui peuvent se créer entre les groupements hydroxyles.

Le spectre infra-rouge du divinylglycol, exempt de solvant, contient une bande d'absorption d'aspect dissymétrique à 3.356 cm^{-1}. Si le spectre est fait sur le diol en solution dans le tétrachlorure de carbone (solution à 1 % environ) cette bande manifeste une accentuation de sa dissymétrie : une inflexion y apparaît vers 3.545 cm^{-1} (fig. 3). D'après N. Coggeshall (28) la fréquence 3.356 cm^{-1} serait révélatrice de groupements hydroxyles liés par associations intermoléculaires multiples.



Nous serions tenté d'attribuer la fréquence 3.545 cm^{-1} à une association de nature intra-moléculaire, mettant en jeu les deux hydroxyles en position α du divinylglycol

puisque c'est à ce type de liaison que L. KUHN (29) attribue les raies de fréquence voisine; 3.572 cm^{-1} du cyclopentane diol- 1,2 cis, 3.587 cm^{-1} du cyclohexane diol - 1,2 cis et 3.544 cm^{-1} du cyclohexane diol - 1,3 trans, conformation axiale.

L'intensité de la bande 3.356 cm^{-1} montre la très grande prépondérance de l'association intermoléculaire sur l'association intramoléculaire. Ceci doit correspondre à l'existence privilégiée de la molécule de divinylglycol sous la forme s-trans [(α) fig. 4] . Sous cette forme, les hydroxyles sont éloignés l'un de l'autre plus que sous tout autre forme [(β) ou (γ), fig. 4] .

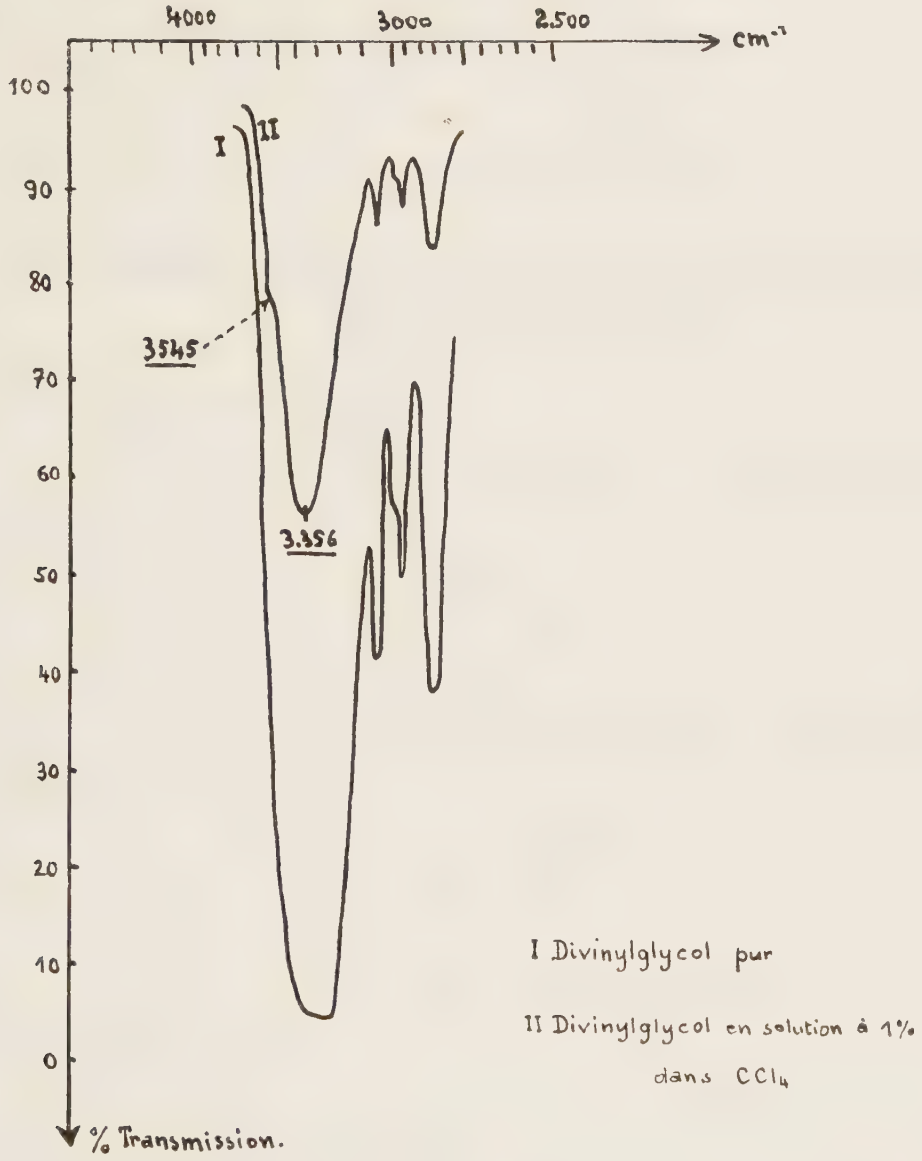
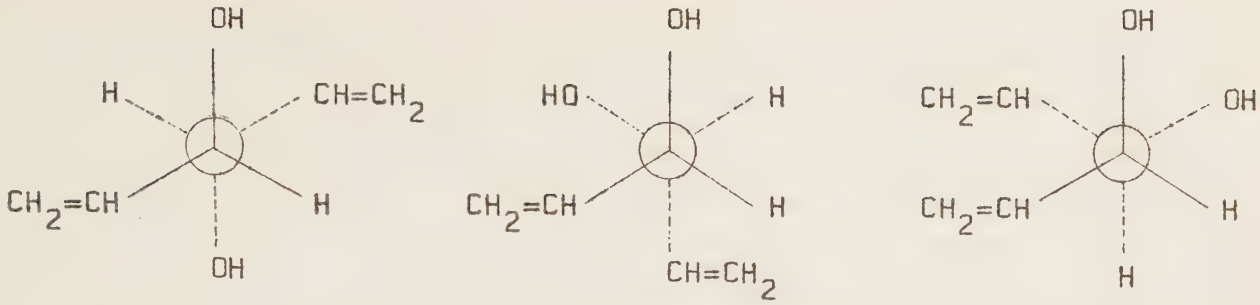


Fig 3 : Bande IR de ν_{OH}



forme s-trans (α) forme gauche (β) forme gauche (γ)

fig. 4 : Isomérie stérique de la liaison -CHOH-CHOH- dans $CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$

b) groupement acétoxy

On distingue trois fréquences ν caractéristiques de la fonction éther-sel :

$$R \overset{\nu_1}{-} \overset{O}{\overset{\|}{C}} \underset{\nu_2}{-} O \underset{\nu_3}{-} R'$$

Ces fréquences sont bien déterminées pour chaque type d'esters. Aux acétates ($R=CH_3$) correspondent (32,35) les valeurs suivantes :

$$\nu_1 = 1740 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1245 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 1060 \text{ à } 1000 \text{ cm}^{-1}$$

- la vibration ν_1

R. Hampton et J. Newel (33) précisent que seule la structure du radical R influence la vibration ν_1 ; l'effet du radical R' est négligeable. Nos résultats confirment ces observations ; nous retrouvons les valeurs caractéristiques : 1742 cm^{-1} pour la bande d'absorption I.R. et 1743 cm^{-1} pour la raie Raman.

- la vibration ν_2

Nous l'avons observée mais à 1232 cm^{-1} et en infra-rouge seulement. Bien qu'elle soit donnée comme indépendante de la nature du radical R' de l'ester (32,34,35), il semblerait donc qu'elle subisse un effet dépressif de la part d'une liaison éthylénique en α dans ce radical.

- la vibration ν_3

Elle est située, dans notre spectre I.R. à 1028 cm^{-1} et à 1024 cm^{-1} dans notre spectre Raman. Ces fréquences sont, exactement en I.R. et sensiblement en Raman, celles observées pour la raie de liaison C-O dans les spectres du divinylglycol. Jones et Herling (35) ont déjà signalé une correspondance analogue entre les spectres I.R. des acétates de stérols et ceux des stérols eux-mêmes.

II - HEXADIENES- 2,4 TRANS-TRANS DISUBSTITUES EN 1,6

$$\underset{(1)}{A} - \underset{(2)}{CH_2} - \underset{(3)}{CH} = \underset{(4)}{CH} - \underset{(5)}{CH} = \underset{(6)}{CH} - CH_2 - A \qquad (b)$$

Quatre composés déjà décrits (IV, VIII, IX, X) répondent à une telle structure ; nous en avons réalisé les spectres infra-rouge et Raman. En possession de ces données, il nous a été possible de reconnaître, parmi nos composés nouveaux, ceux qui étaient susceptibles d'appartenir également à cette série : un seul, le dichlorure F = 29°,s'est révélé en faire partie. De plus, l'interprétation de nos spectres nous a permis de préciser la configuration spatiale des composés auxquels ils correspondent.

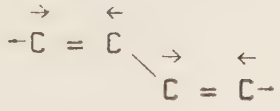
1°) Groupements éthyléniques trans conjugués, α substitués

La conjugaison des liaisons éthyléniques apporte, dans les spectres des diènes : -CH=CH-CH=CH-trans-trans, de profondes modifications aux raies du groupement -CH=CH-trans, isolé.

Alors que la valeur moyenne, pour la vibration ν_s >C=C< de ce dernier est, en infra-rouge comme en Raman, de 1673-1672 cm^{-1}, toute conjugaison de deux tels groupements dédouble ν_s et en abaisse la fréquence à 1650-1600 cm^{-1} (tableaux 5 et 5 bis, pages 27 et 28).

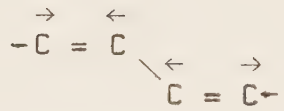
R. Blout (43) attribue ce fait à l'interférence des vibrations propres à chacune des deux liaisons éthyléniques conjuguées. Il n'est plus alors possible d'identifier les bandes spectrales individuelles de l'une et de l'autre ; les deux nouvelles fréquences ν_{s1} et ν_{s2} qui s'y substituent seraient associées respectivement au couplage

en phase et en opposition de phase des deux vibrations ν_s du système diénique.



(en phase)

$\nu_{s1} = 1650\ cm^{-1}$



(en opposition de phase)

$\nu_{s2} = 1600\ cm^{-1}$

Si la molécule possède un centre de symétrie $\nu_{s1} = 1650\ cm^{-1}$ est seule autorisée en Raman alors que $\nu_{s2} = 1600\ cm^{-1}$ l'est seulement en infra-rouge. Pour des molécules dissymétriques, les deux bandes figurent dans les deux spectres mais avec des intensités inégales : ν_{s2} prédomine en Raman, ν_{s1} prédomine en I.R. Dans ces conditions il serait sans intérêt de comparer comme nous l'avons fait dans le paragraphe précédent les spectres d'hexadiènes du type (b) (page 25) à ceux de composés monoéthyléniques monosubstitués tels que : $A-CH_2-CH=CH-R$ trans.

Aussi bien le tableau 6 (page 29) ne concerne-t-il dans ses premières colonnes que des substances déjà nettement caractérisées (2,3) comme des hexadiènes -2,4 trans-trans disubstitués en 1,6 et dont on peut s'assurer d'ailleurs que les spectres s'accordent avec ceux de l'hexadiène -2,4 trans-trans. Les deux dernières colonnes de ce tableau rassemblent les raies propres au moins volatil de nos deux dichlorohexadiènes (cf. page 95). Il y a une étroite parenté entre ces raies et celles des hexadiènes- 2,4 disubstitués en 1,6 étudiés. Nous en tirons la conclusion qu'il convient de considérer ce dichlorure comme étant du type (b) et de le représenter par la formule (II) (tableau 1, page 14).

Dans tous les spectres infra-rouge du tableau 6 la bande $1650\ cm^{-1}$ est d'intensité très faible et se réduit le plus souvent à un point d'inflexion. Dans tous les spectres Raman rassemblés dans ce même tableau la bande $1600\ cm^{-1}$ est très faible et masquée par une

Tableau 5 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations I.R. et Raman de -CH=CH-trans.

Infra - Rouge	Raman	Vibration	Sym - bole	Références I.R.	Références Raman
3025-3012	–	νasymétrique de $=C<_{H}$ *	$\nu_{a=CH-}$	10	–
1673	1672	νasymétrique de $>C=C<$	$\nu_{sC=C}$	10	15,41,42
1310-1290	1310-1290	δplane de $=C<_{H}$ *	$\delta_{p=CH-}$	12	12
965	–	δgauche de $=C<_{H}$	$\delta_{g=CH-}$	10	–

* observée aussi pour les composés éthyléniques monosubstitués (cf. tableau 2, page 19).

Tableau 5 bis : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations I.R. et Raman de -CH=CH-CH=CH-trans-trans.

Infra-rouge	Raman	Vibration	Symbole	Références I.R.	Références Raman
3025-3012***	—	νasymétrique de $=C<_{H}$ *	ν_a =CH-	10	—
1650	1668 et 1656**	νasymétrique en phase de >C=C-C=C<	ν_{s1} C=C-C=C	36,38	16,46
1600	—	νsymétrique en opposition de phase de >C=C-C=C<	ν_{s2} C=C-C=C	36,38	—
1310-1290***	1310-1290	δ plane de $=C<_{H}$ *	δ_p =CH-	12	12
990-980	—	δgauche de $=C<_{H}$ de -CH=CH-CH=CH-	δ_g =CH-conj.	39,40	—
958-940	—	Autre vibration non attribuée de -CH=CH-CH=CH-	ν -CH=CH-CH=CH-	39	—

* Observée aussi pour les composés éthyléniques monosubstitués (cf. tableau 2, page 19).

** Raies de l'hexadiène 2,4, trans-trans, la raie 1656 n'est pas citée par (16).

*** Raie de =CH-, non influencée par la conjugaison (cf. tableau 5).

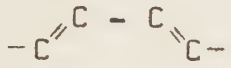
Tableau 6 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations de ACH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2A trans-trans

Vibration	A=H		A=OH	A=OEt		A=OAc		A=Br	A=Cl	
	I.R.	Raman	I.R.	I.R.	Raman	I.R.	Raman	I.R.	I.R.	Raman
a=CH-	-	-	-	-	3045*	-	3046*	-	-	3046*
s1 C=C-C=C	(1656 (1635 (43)	1668 (42)	1661*	1658*	1665*	1661*	1667*	1650*	1656*	1660*
s2 C=C-C=C	1608 (43)	-	1618*	1618*	-	1626*	-	1608*	1616	-
p=CH-	-	1281 (42)	1299*	1294*	1289*	-	1299*	-	-	1301*
g=CH-conj.	-	987 (42)	{984* {993 (45)	985*	-	988*	991*	{979* {965 (63)	982	993*
V -CH=CH-CH=CH-	-	946 (42)	{957* {958 (45)	941*	971*	952*	963*	941*	944	976*

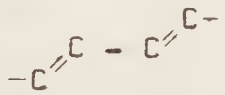
* Détermination personnelle

raie satellite de la raie intense 1650 cm^{-1}, lorsqu'elle n'est pas systématiquement absente. Par conséquent toutes les molécules envisagées dans ce tableau sont proches de la symétrie parfaite.

Or la conjugaison de deux liaisons doubles nécessite la planéité du système diénique ; cette planéité pourrait être réalisée par une configuration aussi bien s-cis que s-trans de la liaison σ médiane :



s-cis



s-trans

La configuration s-cis présente une dissymétrie trop accentuée pour être compatible avec les données spectrographiques. A notre avis, la liaison σ médiane ne peut être que du modèle s-trans dans toutes les molécules considérées.

2°) Groupements substituants

a - Groupement hydroxyle

- La raie de liaison C-O

Chacun des deux groupements hydroxyle primaire dans le diol (X) est en position allylique par rapport à l'une des deux liaisons éthyléniques conjuguées. Pour les alcools primaires α, β non saturés A. Zeiss et M. Tsutsui (30) attribuent à la vibration C-O une bande d'absorption I.R. vers 1050 cm^{-1}. Nous observons cette bande à 1020 cm^{-1}. Le groupement diénique conjugué semble ainsi avoir sur la vibration de liaison C-O une influence plus grande que celle d'une liaison éthylénique unique.

- La raie de liaison O-H

Nous avons dans le spectre infra-rouge du diol (X) une bande d'absorption à 3322 cm^{-1}. Nous pouvons en déduire (cf. page 22) l'existence d'associations intermoléculaires multiples entre groupes OH.

b - Groupement acétoxy

- La vibration ν_1 (cf. page 24)

Elle apparaît dans les spectres du diester (VIII) à 1733 cm^{-1} en infra-rouge, à 1739 cm^{-1} en Raman.

- La vibration ν_2 (cf. page 24)

Nous l'avons observée à 1229 cm^{-1} en infra-rouge, à 1242 cm^{-1} en Raman. Elle subit donc, en I.R., tout au moins, que ce soit sous l'influence d'un groupement diénique en α ou celle d'une liaison double isolée en cette même position, un effet dépressif comparable (page 24).

- La vibration ν_3 (cf. page 24)

Cette vibration a, en infra-rouge, sensiblement la même fréquence que celle de l'alcool correspondant : 1022 cm^{-1} contre 1020 cm^{-1} pour le glycol (X). Nous retrouvons ici un fait qui semble assez général (cf. page 25).

c - Halogènes

J. Allan, G. Meakins et M. Whiting (39) ont observé systématiquement deux bandes d'absorption et parfois davantage vers 1255 et 700 cm^{-1} dans les spectres I.R. de molécules possédant le groupement : $-CH = CH - CH_2Cl$. Ces bandes seraient celles de la liaison C-Cl dans ce groupement particulier. Les bromures analogues ont une ou plusieurs bandes dans le domaine 1250-1200 cm^{-1}.

Nous avons pour le dibromure (IV) deux bandes infra-rouge à 1250 et 1198 cm^{-1}. Pour le dichlorure (II) il s'en manifeste à 1266, 1248, 1233 (triplet) et 670 cm^{-1} (*). La position allylique des atomes d'halogène s'en trouve confirmée dans l'une et l'autre substances et en particulier dans la dernière.

---

* En Raman, cette fréquence se retrouve seule et sous forme d'un doublet à 683-670 cm^{-1}.

III - HEXADIENES- 1,3 TRANS DISUBSTITUES EN - 5,6

$$CH_2 = CH - CH = CH - \underset{A}{\underset{|}{CH}} - \underset{B}{\underset{|}{CH_2}} \qquad (c)$$

Aucune attribution systématique des bandes et raies, soit Raman, soit infra-rouge, aux vibrations propres du groupement butadiényle $CH_2 = CH - CH = CH -$ n'avait encore été envisagée. La littérature donne seulement les spectres de quelques substances possédant ce groupement. Les tableaux 7 et 8 (pages 36 et 37) les mentionnent dans leurs premières colonnes et proposent une interprétation probable de leurs vibrations essentielles.

Les composés (c) cumulent les particularités structurales de leurs isomères (a) et (b), à savoir :

1) une liaison vinylique conjuguée à une liaison éthylénique disubstituée de type $R_1 - CH = CH - R_2$.

2) deux substituants en α l'un de l'autre, l'un en bout de chaîne, l'autre dans la chaîne et en position allylique par rapport à la liaison éthylénique disubstituée.

Ils doivent, semble-t-il, cumuler également leurs particularités spectrales. Si cela est, nous pouvons en tirer argument, non seulement pour confirmer la structure attribuée à nos composés, mais encore pour justifier nos propositions relatives à l'attribution au groupement butadiényle de bandes et raies spectrales caractéristiques.

1° - Liaisons éthyléniques

Certaines bandes et raies caractéristiques du groupement vinyle (tableau 2, page 19) semblent n'être que très peu influencées par la conjugaison diénique. Nous les observons en effet dans les spectres du pipérylène trans, de l'hexadiène- 1,3 trans et de l'hydroxy-5 hexadiène- 1,3 trans (cf. tableaux 7 et 8) dont les structures ne peuvent être mises en doute.

Ce sont les suivantes :

νa $=CH_2$	3117-3089 cm^{-1}	(Raman)
νs $=CH_2$	2999-2998 cm^{-1}	(Raman)
δp $=CH_2$	1427-1406 cm^{-1}	(I.R.)
	1426-1407 cm^{-1}	(Raman)
δg $=CH_2$	908-893 cm^{-1}	(I.R.)
	911-896 cm^{-1}	(Raman)

Nous les retrouvons également dans les spectres de nos cinq composés personnels figurant dans le tableau 1 sous les numéros III, V, VI, VII et XI. L'une des deux liaisons éthyléniques, dans ces composés, est donc du type vinylique ; l'autre, en raison des propriétés chimiques des composés, ne peut être alors que du type -CH=CH-

En l'absence de toute conjugaison, nous devrions aussi observer la raie νs >C=C< propre au groupement vinyle (1643 cm^{-1}) ainsi que celle caractéristique du groupement -CH=CH- (trans : 1673 cm^{-1}, cis : 1657 cm^{-1}). Dans ce domaine, nous n'observons ni l'une ni l'autre. Mais tous les spectres infra-rouges envisagés au tableau 7, y compris ceux de nos composés possèdent deux bandes de fréquence comprise entre 1661 et 1637 cm^{-1} pour l'une, entre 1610 et 1597 cm^{-1} pour l'autre. Tous les spectres Raman envisagés au tableau 8 possèdent une raie de fréquence comprise entre 1660 et 1646 cm^{-1}, quelques-uns seulement celle voisine de 1600 cm^{-1} (*).

- Dans tous les spectres infra-rouge l'intensité de la bande d'absorption 1610-1597 cm^{-1} est forte ; celle de la bande 1661-1637 cm^{-1} est faible.
- Dans tous les spectres Raman la raie 1660-1646 cm^{-1} est très forte ; lorsqu'elle est présente, la raie 1600 cm^{-1} est toujours faible.

(*) cf. page 30 (raies satellites)

Pour des raisons déjà invoquées à la page 26, nous attribuons respectivement la fréquence la plus élevée au couplage symétrique et la fréquence la plus basse au couplage asymétrique des vibrations νs du système butadiénique présent dans la molécule (c). Nous considérons que les altérations de fréquence observées, comparables à celles constatées pour des molécules de type (b) (page 25), plaident, là encore, en faveur d'une conjugaison de doubles liaisons. Nous tirons argument de l'inégale force des deux raies éthyléniques pour avancer que la configuration, dans le système conjugué, de la liaison σ médiane ne peut qu'être s-trans en raison (cf. page 30) de la coplanéité de toutes les liaisons de ce système.

Outre les six bandes qui précèdent, on peut, dans les spectres qui font l'objet des tableaux 7 et 8, en observer trois autres qui, dans le domaine de fréquences 1050-900 cm^{-1} se retrouvent avec régularité.

1 - <u>une bande à 950-941 cm^{-1} (I.R.) ou 957-945 cm^{-1} (Raman)</u>

Nous avons déjà observé cette fréquence dans la série (b) (page 25) où elle est considérée comme une vibration du groupement diénique conjugué. Sa présence dans les spectres de la série (c) peut être prise comme une preuve nouvelle de la conjugaison des liaisons éthyléniques en cette série.

2 - <u>une bande à 1003-997 cm^{-1} (I.R.), très faible ou inexistante dans les spectres Raman</u>

La liaison éthylénique -CH=CH-trans présente une vibration δ g=CH- de fréquence voisine de 965 cm^{-1} (tableau 5, page 27). La littérature indique et nous l'avons nous-même constaté (voir tableau 5 bis, page 28) que toute conjugaison d'une liaison de ce genre avec une autre de même type élève cette fréquence jusqu'à 990-980 cm^{-1}. Sa conjugaison avec un groupement vinyle doit avoir un effet comparable. La présence de la raie 1003-997 cm^{-1} pourrait alors être liée à celle de la liaison éthylénique disubstituée (27) sous sa forme trans.

3 - <u>une raie à 1032-1023 cm^{-1} (Raman), très faible ou inexistante dans les spectres I.R.</u>

Une raie δ g=CH- à 996 cm^{-1} se trouve au nombre de celles jugées spécifiques du groupement vinyle (tableau 2, page 17) ; nous avons constaté sa présence constante dans les spectres des composés de la série (a) (page 17). Là encore, nous devons nous attendre par l'effet d'une conjugaison, à une élévation de sa fréquence, laquelle pourrait ainsi être portée à 1032-1023 cm^{-1}.

Dans le spectre Raman du butadiène - 1,3, qui comporte deux groupements vinyles associés on a effectivement signalé (37) -c'est d'ailleurs le seul cas mentionné dans la littérature- une raie à 1023 cm^{-1}. Nous pouvons y voir un argument en faveur de l'attribution de cette fréquence à la vibration δ g=CH- du groupement vinyle conjugué. La présence dans nos spectres d'une raie à 1032-1023 cm^{-1} serait alors une preuve supplémentaire de la formule attribuée à nos composés.

Huit raies spectrales dont le tableau 9 (page 38) rassemble les fréquences moyennes, nous paraissent ainsi caractéristiques du radical butadiényle CH_2=CH-CH=CH-. L'observation de leur présence simultanée dans un spectre I.R. ou un spectre Raman peut permettre de déceler l'existence de ce radical dans la formule d'un composé.

2° - <u>Groupements substituants</u>

a) <u>Groupement hydroxyle</u>

- <u>la raie de liaison C-O</u>

Les alcools primaires saturés ainsi que les alcools secondaires α éthyléniques présentent cette raie respectivement vers 1050 cm^{-1} et entre 1074 et 1012 cm^{-1} (30,31).

Il existe une grande analogie entre les spectres I.R. et Raman de l'hydroxy-5 hexadiène- 1,3 trans et ceux du glycol (XI) où l'on peut noter une raie à 1066 cm^{-1} (I.R.) ou 1070 cm^{-1} (Raman). Cette raie est unique : les deux groupements alcool vibrent dans des domaines trop voisins pour qu'on puisse en dissocier les effets.

Tableau 7 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations I.R. de CH_2=CH-CH=CH-R trans

Vibration	R= $-CH_3$ (47)	R= $-CH(OH)-CH_3$ (48)	R= $-CH=CH_2$ * (49)	R= -C=CH * (50)	R= $-CH(OH)-CH_2(OH)$ *	R= $-CH(AcO)-CH_2(OAc)$ *	R= $-CH(AcO)-CH_2(Cl)$ *	R= $-CH(Cl)-CH_2(Cl)$ *	R= $-CH(Br)-CH_2(Br)$ *
h	1795	1808	1792	1812	1812	1818	1818	1818	-
ν_{s1} C=C-C=C	1661	1658	1661	1639	1645	1653	1642	(1675 (1637	-
ν_{s2} C=C-C=C	1610	1608	1616	1608	1603	1603	1603	1597	1603
$\delta_{p=CH_2}$	1422	1406	1422	-	1414	1429	1427	1427	-
$\delta_{p=CH-}$	1293	1295	1295	1299	1299	-	-	-	-
$\delta_{g=CH-conj.}$	1003	1002	1000	998	1002	1003	1001	997	998
$\nu_{-CH=CH-CH=CH-}$	950	950	936	942	952	943	941	946	946
$\delta_{g=CH_2}$	900	900	893	908	905	908	910	911	913

* Détermination personnelle

Tableau 8 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des vibrations Raman de CH_2=CH-CH=CH-R trans

Vibration	R= $-CH_3$ (51)	R= $-CH_2-CH_3$ (42)	R= $-CH(OH)-CH_3$ (52)	R= $-C\equiv CH$ *	R= $-CH(OH)-CH_2(OH)$ *	R= $-CH(AcO)-CH_2(OAc)$ *	R= $-CH(AcO)-CH_2(Cl)$ *	R= $-CH(Cl)-CH_2(Cl)$ *
ν a=CH_2	3089	-	-	3117	3096	-	3101	3096
ν a=CH-	-	-	-	3039	-	3050	-	3048
ν s=CH_2	2998	-	-	2999,2993	3001	3004	3010	3008
ν s1 C=C-C=C	1646	1660	1655	1660,1656	1653	1658	1658	1655
ν s2 C=C-C=C	1597	1608	1607	-	-	-	-	-
δ p=CH_2	1407	1426	1417	1419	1416	1423	1423	1421
δ p=CH-	1288	1292	1286	1288	-	1295	1293	1293
δ g=CH-Conj	1032	1022	-	1021,1001	1023	1025	1023	1028
ν -CH=CH-CH=CH-	957	960	936	954,935	-	945	-	945
δ g=CH_2	896	898	907	911	903	907	912	917

* Détermination personnelle

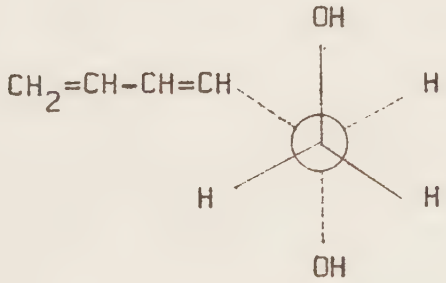
Tableau 9 : Nombres d'onde (cm^{-1}) des principales vibrations de CH_2=CH-CH=CH- (trans)

Spectre	ν_{s1} C=C-C=C	ν_{s2} C=C-C=C	δ_p =CH_2	δ_p =CH-	δ_g =CH-conj (CH_2=CH-)	δ_g =CH-conj (-CH=CH-)	ν -CH=CH-CH=CH-	δ_g =CH_2 conj
I.R.	1651 ± 14	1604 ± 7	1422±16	-	-	1001 ± 4	947 ± 6	906 ± 6
Raman	1655 ± 9	-	1419±12	1291±5	1026 ± 6	-	943 ± 17	906 ± 11

- la raie de liaison O-H

Une bande d'absorption à 3311 cm^{-1} dans les spectres infrarouge du glycol (XI) témoigne de l'existence de liaisons hydrogènes intermoléculaires multiples entre groupes OH. On pourrait envisager une association intra-moléculaire entre les deux hydroxyles présumés en α. On n'observe cependant pas, même en solution très diluée, de bande d'absorption vers 3500 cm^{-1}, caractéristique de ce type d'association, mais on note alors une accentuation de la dissymétrie de la bande 3311 cm^{-1} avec une inflexion à 3450 cm^{-1}. L'association intramoléculaire ne serait donc pas nulle bien que l'association intermoléculaire demeure le phénomène prédominant.

Ainsi que nous l'avons déjà fait au sujet du divinylglycol (page 22), nous en tirons la conclusion que la molécule se dispose sous une forme stérique privilégiée, celle dans laquelle les deux hydroxyles sont le plus éloignés possible l'un de l'autre:



b) groupements acétoxy

- la vibration $\nu 1$ (cf. page 24)

Indépendante de l'alcool dont provient l'ester, elle ne permet pas de différencier l'un de l'autre deux groupements acétate pour lesquels on devrait la trouver constamment à 1740 cm^{-1} (32, 33, 35).

Le spectre infra-rouge du diacétate (VII) montre effectivement une unique bande large à 1742 cm^{-1} ; celui du chloroacétate (VI) une raie fine de même fréquence. Dans les spectres Raman de ces deux mêmes produits, ces particularités se retrouvent respectivement sous

forme d'un doublet 1753-1745 cm^{-1} (diacétate) et d'une raie unique à 1743 cm^{-1} (chloro acétate).

- La vibration $\nu 2$ (cf. page 24)

Le spectre infra-rouge du chloro acétate (VI) présente une bande d'absorption à 1222 cm^{-1} ; celui du diacétate (VII) la montre à 1220 cm^{-1}, élargie et avec inflexion à 1239 cm^{-1} (voir figure 6, page 45). On retrouve ces détails dans les spectres Raman où l'on peut enregistrer une raie à 1244 cm^{-1} pour le chloro acétate et une large bande à 1231-1240 cm^{-1} (maximum à 1237) pour le diacétate.

L'effet dépressif d'une liaison éthylénique sur la fréquence infra-rouge $\nu 2$ des acétates, déjà signalée à deux reprises (page 24 et page 31) s'observe une fois de plus dans le cas présent, et tout particulièrement dans celui du chloro-acétate (VI). Le déplacement de 1245 à 1222 cm^{-1} de la bande $\nu 2$ pour l'ester halogéné nous semble constituer un argument décisif pour le choix de sa formule. Il permet de situer le groupement acétate sur le carbone 5, seule position où il se trouve en α d'un système diénique conjugué.

- La vibration $\nu 3$ (cf. page 24)

Elle se manifeste dans le domaine des fréquences attendues (cf. page 24) aussi bien dans les spectres du diacétate (VII) :

1037 cm^{-1} (I.R.) ou 1077-1031 (doublet Raman) que dans ceux du chloro acétate (VI) :

1020 cm^{-1} (I.R.) ou 1092 (Raman)

Il convient de s'étonner toutefois de la divergence notable constatée entre les fréquences I.R. ci-dessus et celle (1066 cm^{-1}) relative à la vibration ν CO du glycol correspondant. L'accord observé à d'autres occasions (cf. pages 25 et 31) entre ces fréquences, ne s'observe absolument pas dans le cas présent.

3° - Chlore

L'étude spectrale des composés chlorés (*) offre, dans cette série, un intérêt tout particulier.

Leur structure hexadiènique- 1,3 trans n'étant guère discutable, il n'est, pour les atomes d'halogène de la molécule, d'autres places que les positions 5 et 6 et, à cet égard, la formule du dérivé dichloré ne pose aucun problème. Cependant, l'examen de ces spectres apporte d'intéressantes précisions sur l'architecture stérique de ce dihalogénure.

La formule de l'acétoxy-chlorure peut, par contre, prêter à discussion en ce qui concerne la place de l'halogène dans la molécule : toute ambiguïté à ce sujet se trouve levée par l'interprétation du spectre infra-rouge donné par le composé.

a) Dichlorohexadiène

Des calculs thermodynamiques montrent qu'il existe une certaine restriction à la libre rotation de la liaison $C-CH_3$. Il n'en résulte aucun facteur de stéréoisomérie pour les composés méthylés, puisque les trois positions les plus stables du groupement méthyle sont équivalentes ; mais il n'en est pas de même si ce groupement porte lui-même un substituant. L'existence du dichloro- 1,2 éthane sous deux formes isomères, l'une s-trans, l'autre gauche (fig. 5_a) a pu être démontrée aussi bien par spectrographie infra-rouge (55) que par spectrographie Raman (53,54). Le spectre Raman de ce composé comporte ainsi deux raies voisines (752 et 653 cm^{-1}) simultanément attribuables à la liaison C-Cl du groupement chlorométhyle.

(*) Le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 n'a jamais pu être isolé pur. Tout spectre infra-rouge obtenu avec un échantillon de ce composé est donc complexe. Si certaines raies relatives aux groupements diéniques conjugués ont pu y être identifiées avec certitude, il n'en est pas de même pour les raies attribuables à la liaison C-Br.

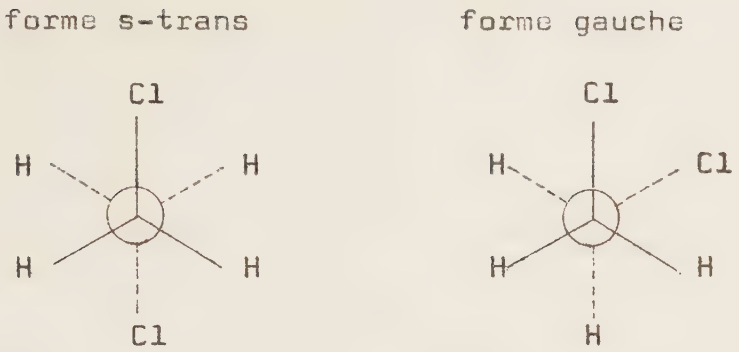


fig. 5_a : Isomérie stérique du dichloro - 1,2 éthane

S. Mizushima et ses collaborateurs (53,54) attribuent l'une (752 cm^{-1}) à la forme s-trans, l'autre (653 cm^{-1}) à la forme gauche. Ces deux formes coexistent en équilibre : la première est la plus abondante aux basses températures (70 % à la température ambiante, 100 % à l'état solide).

Pour des raisons analogues, le dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans est susceptible d'exister selon l'état de la liaison carbone-carbone du groupement $-CHCl-CH_2Cl$, sous trois formes isomères distinctes (fig. 5_b) :

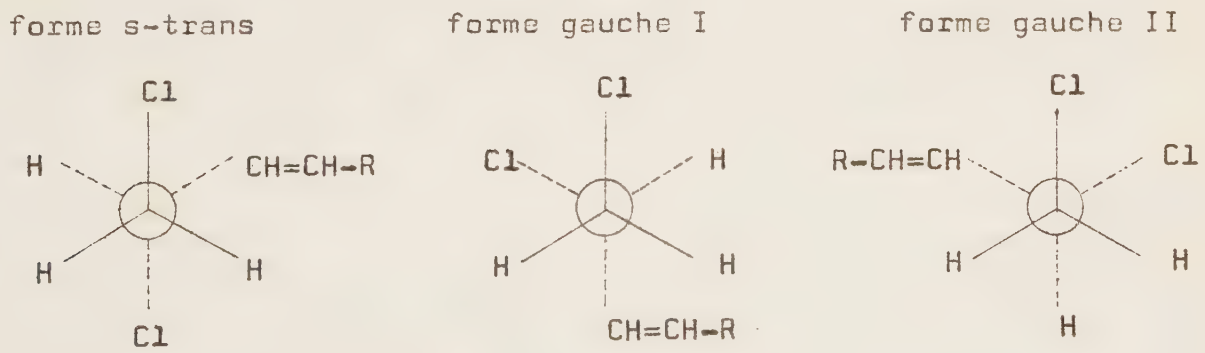


fig. 5_b : Isomérie stérique du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans

Or son spectre Raman comporte lui aussi deux raies, l'une à 759 cm^{-1}, l'autre à 670 cm^{-1}, proches de celles du dichlorétane. Par comparaison avec ce dernier nous pouvons attribuer ces deux raies à la liaison C-Cl du groupement saturé $>CH-CH_2-Cl$, la première révélant la présence d'une forme s-trans, l'autre celle d'une des deux formes gauches, que nous supposons être du type I plutôt que du

type II (*). Le spectre Raman du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 présente, en outre, deux autres raies dans le domaine 800, 600 cm^{-1} : l'une à 707, l'autre à 637 cm^{-1}. Elles nous paraissent révélatrices de la liaison C-Cl dans le groupement allylique -CH=CH-CHCl- et respectivement liées à chacune des deux formes s-trans et gauche I, déjà envisagées. Les intensités relatives des raies 759 et 707 cm^{-1} d'une part, nettement plus fortes que celles des raies 670 et 637 cm^{-1} d'autre part, permettent de conclure que la forme s-trans est la plus abondante à la température ambiante (fig. 7, p. 46).

b) Acétoxy chloro-hexadiène

Deux seules raies, à 752 cm^{-1} et 698 cm^{-1}, correspondent, dans le spectre I.R. du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3, aux quatre raies Raman ci-dessus. Nous admettons que celle dont la fréquence est la plus élevée doit être rattachée au couple Raman 759-670 cm^{-1}, celle dont la fréquence est la plus basse au couple 707-637 cm^{-1}. Ainsi l'une, 752 cm^{-1}, correspondrait au chlore dans le groupe saturé $>CH-CH_2Cl$, l'autre 698 cm^{-1} à l'halogène du groupe allylique $>CH=CH-CHCl-$

L'atome de chlore en position allylique, dans le groupement $-CH=CH-CH_2Cl$ du dichlorure- 1,6 (II) apportait, on l'a vu (cf. page 31) la présence de trois bandes, à 1266, 1248 et 1233 cm^{-1} dans le spectre infra-rouge de ce dichlorure. Nous observons la

---

(*) Nous n'observons que deux raies Raman alors que la présence simultanée des trois isomères devrait en introduire trois. Ceci indique que seuls deux isomères coexistent. Des considérations stériques montrent que la forme gauche II est beaucoup plus encombrée que la forme gauche I : son existence est donc plus aléatoire.

présence de trois bandes analogues dans le spectre infra-rouge du dichlorure- 5,6, situées à 1277, 1250 et 1220 cm^{-1}. Nous les estimons, au même titre que les raies Raman 707 et 637 cm^{-1} et que la raie I.R. 698 cm^{-1}, caractéristiques de l'halogène, dans le groupement non saturé -CH=CH-CHCl-, cet halogène pouvant d'ailleurs indifféremment être secondaire ou primaire.

Ces considérations permettent de trancher le problème de structure posé par notre acétoxy chloro-hexadiène. Obtenu par acétylation du dichlorure- 5,6, ce pourrait être un chloro 6 acétoxy 5 tout aussi bien qu'un chloro 5 acétoxy 6 hexadiène- 1,3 trans. L'examen dans son spectre infra-rouge, des bandes du groupement acétoxy fournit déjà, on l'a vu (cf. page 40) un argument sérieux en faveur de la première de ces deux possibilités ; celui, dans ce même spectre et dans le spectre Raman correspondant, des raies de l'halogène permet de lever toute incertitude.

Nous devons, en effet, suivant qu'il se trouve dans le chloro acétoxy diène en position 5 ou 6, observer ou non les raies d'un atome de chlore, situé en α d'une liaison non saturée. La lecture du tableau 10 ne laisse, à cet égard, subsister aucun doute : l'atome de chlore ne peut que faire partie d'un groupement $>CH-CH_2Cl$. Il ne peut être qu'en bout de chaîne dans la molécule de l'halogénure : celui-ci est donc le chloro 6 acétoxy 5 hexadiène- 1,3.

La simultanéité des deux raies Raman 754 et 675 cm^{-1}, dans le spectre de l'acétoxy chlorure, peut être là encore, estimée due à l'existence de deux des trois formes isomères stériques, s-trans et gauche, prévisibles. Il serait toutefois douteux, dans le cas présent, de tirer, d'une comparaison des intensités relatives de ces raies, des conclusions relatives à la forme la plus abondante. La raie 675 cm^{-1} résulte ici, très certainement, de la superposition de la vibration du chlore avec celle (à 678 cm^{-1}) du groupement acétate (figure 7, page 46). Son intensité ne peut, pour cette raison, être valablement comparée avec celle de la raie 759 cm^{-1} due au seul chlore primaire.

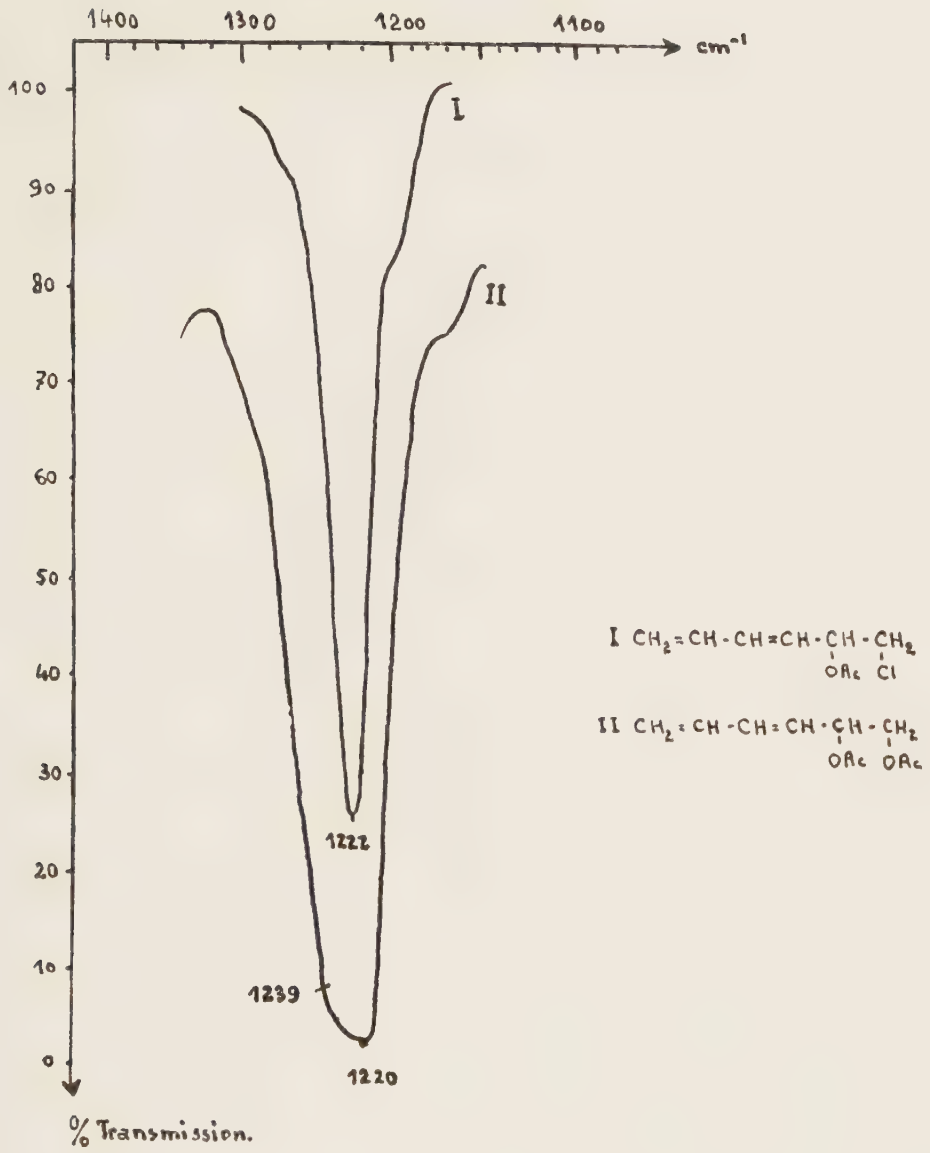


Fig.6 . Bandes I.R. $\nu_{2c.o}$ du groupement Acétate

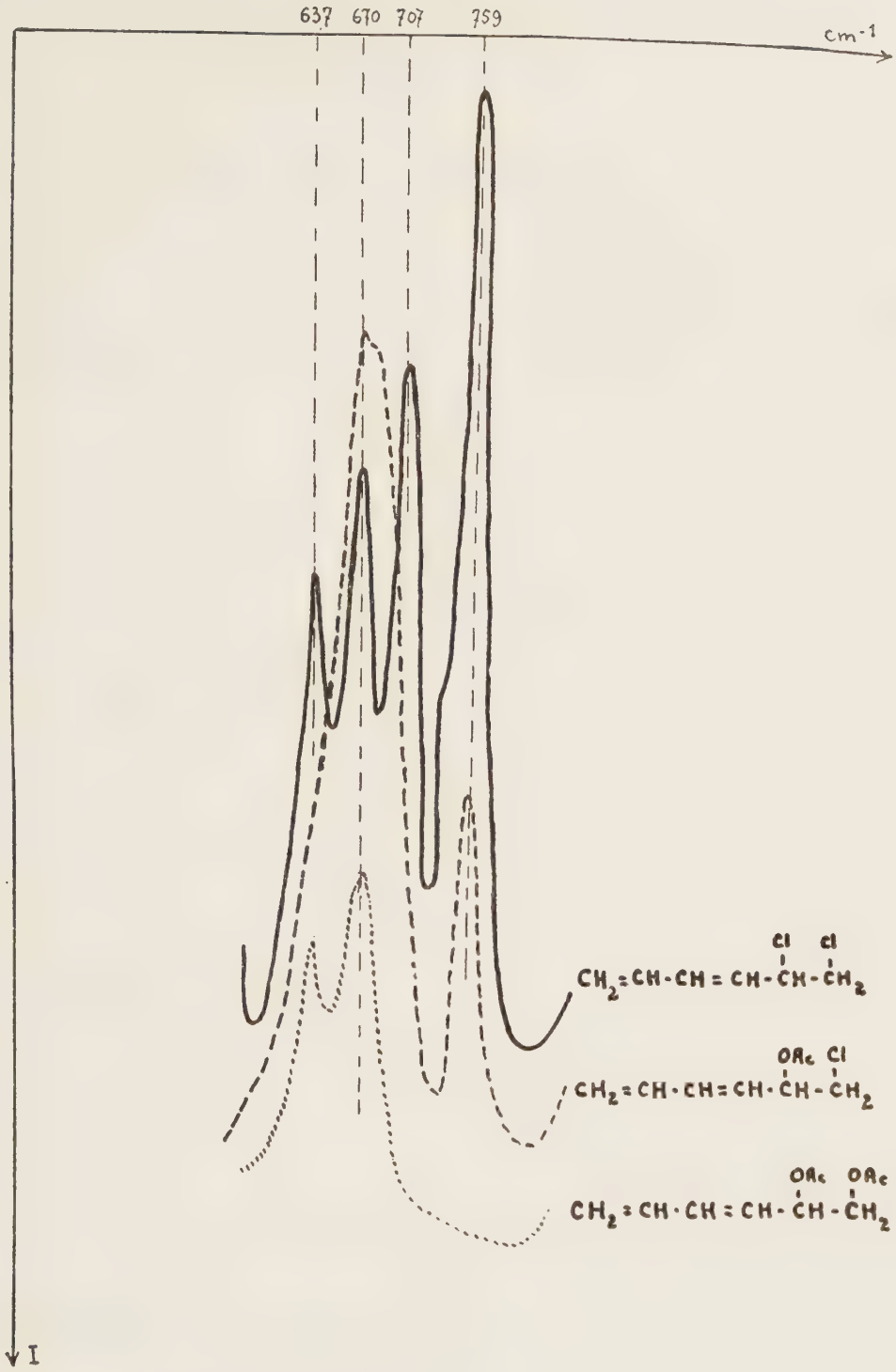


Fig. 7 : Spectres Raman (Courbes densitométriques)

Raies C-Cl, Region 770 - 620 cm^{-1}

Tableau 10 : Nombre d'onde (cm^{-1}) de diverses vibrations de la liaison C-Cl

Substance	-CH=CH-CHCl-R (R ou H) (Cl primaire ou secondaire allylique)		-CH-CH_2Cl (Cl primaire non allylique)	
	I.R.	Raman	I.R.	Raman
CH_2Cl-CH=CH-CH=CH-CH_2Cl trans-trans	1266 1248 1233 670	683 d 670		
CH_2Cl-CHCl-CH=CH-CH=CH_2 trans	1277 1250 1220 698	707 t 637 g	752	759 t 670 g
CH_2Cl-CHOAc-CH=CH-CH=CH_2			752	754 t 675 g

t : Isomère stérique s-trans ; g : Isomère stérique gauche ;
d : doublet

B) SPECTRES ELECTRONIQUES (ULTRA-VIOLET).

Les spectres infra-rouge et Raman ne sont pas les seuls à pouvoir fournir des précisions sur la structure des hexadiènes di-substitués. Les diènes conjugués absorbent également le rayonnement ultra violet dans un domaine de longueur d'onde bien défini. Nous avons donc étudié l'absorption ultra-violette des diverses substances que nous avions préparées afin de pouvoir comparer leurs spectres. Nous espérions pouvoir y observer des modifications traduisant des différences de structures.

Tous nos hexadiènes substitués, hormis ceux du type (a) (page 17) présentent une bande d'absorption intense, vers 2.300 Å. Nous en pouvons conclure que leurs deux liaisons éthyléniques sont en position conjuguée, une telle bande - dite bande K (58) - étant estimée caractéristique de cette disposition (57). Le phénomène d'absorption lumineuse dans ce domaine peut être attribué à une transition N → V traduisant le passage d'un électron π d'une orbitale liante à une orbitale antiliante et interprété schématiquement par le passage temporaire de la molécule depuis un état stable, de bas niveau d'énergie, jusqu'à un état excité, à caractère ionique, de niveau d'énergie plus élevé :

$$C = C - C = C \longrightarrow \overset{\oplus}{C} \cdots C \cdots C \cdots \overset{\ominus}{C}$$

De même que son spectre infra-rouge ou son spectre Raman, le spectre ultra-violet d'une molécule complexe n'est pas la "somme" des spectres des groupements individuels constitutifs, mais un spectre résultant de l'interaction mutuelle de ces groupements. L'introduction, dans une molécule d'un groupement auxochrome (*) peut modifier ses caractéristiques d'absorption UV par la présence des électrons p qu'apporte ce groupement.

(*) Ce terme étant pris non pas dans son sens primitif (56) mais dans celui que lui donna plus tard Braude (57).
Selon Braude est un auxochrome tout atome ou groupement qui apporte des électrons p ; est un chromophore celui qui apporte des électrons π .

Une règle dite de Woodward (59) permet de prévoir pour les diènes conjugués, l'effet bathochrome dû à la fixation de substituants alcoyles (eux-mêmes pouvant être substitués) sur les carbones éthyléniques. Cet effet dépend plus de la position des substituants dans la molécule que de la nature même de ces substituants.

Règle de Woodward.

Il convient pour l'appliquer, de distinguer entre diènes conjugués symétriques et non symétriques. Sont considérés comme symétriques (*) ceux qui possèdent le même nombre de substituants alcoyles sur chacun des deux groupements éthyléniques, non symétriques ceux dont ces mêmes groupements sont substitués d'inégale façon.

R_1-CH=CH-CH=CH-R_2 aussi bien que R_1-CH=CH-CR_2=CH_2 sont ainsi des diènes symétriques, alors que ne le sont ni :

R-CH=CH-CH=CH_2 ni R_1R_2C=CH-CR_3=CH_2.

Ceci posé, la règle s'applique comme suit :

1° - dans le cas des diènes symétriques

On admet que chaque substituant ajoute 5 mμ à la longueur d'onde d'absorption maximum (λ max.) de l'hydrocarbure de base non substitué, ici le butadiène 1,3 (CH_2=CH-CH=CH_2)

2° - dans le cas des diènes asymétriques

Il convient d'abord d'évaluer les λ max. ($\lambda_{\alpha\alpha}$ et $\lambda_{\beta\beta}$) propres aux deux dérivés symétriques qu'on pourrait imaginer en doublant chacune des deux moitiés de la molécule. Ainsi avec :

$$R - \underset{\alpha}{CH} = \underset{\beta}{CH} - CH = CH_2$$

(*) Nous n'envisageons pas le cas des liaisons éthyléniques exo et endocycliques qui ne concernent pas nos dérivés.

on peut réaliser

$$R - \underset{\alpha}{CH} = \underset{\alpha}{CH} - CH = CH - R$$

dont $\lambda max = \lambda \alpha\alpha$

et

$$CH_2 = \underset{\beta}{CH} - \underset{\beta}{CH} = CH_2$$

dont $\lambda max = \lambda \beta\beta$

De toutes manières, λ max. du diène asymétrique est compris entre $\lambda \alpha\alpha$ et $\lambda \beta\beta$; le plus souvent elle est égale à moins de 5 mμ près (très souvent 3 mμ) à la moyenne arithmétique de ces deux longueurs d'onde :

$$\lambda_{max.} \# \frac{\lambda \alpha\alpha + \lambda \beta\beta}{2}$$

<u>Application de la règle de Woodward à nos hexadiènes disubstitués</u>

Nous avons, pour chacun d'eux, et en appliquant la règle de Woodward calculé la valeur de λ max. prévue pour une structure donnée et avons comparé cette valeur à la valeur expérimentale. Le tableau 11 (page 51) qui donne en plus le coefficient (ε) d'extinctio moléculaire pour chacun des produits cités, rassemble nos observations et les confronte à celles déjà publiées par d'autres auteurs.

Une très bonne concordance y est, en général, constatée entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Cependant un écart, apparemment systématique, s'observe pour tous les dihalogénures. Le remplacement, par un atome d'halogène, d'un hydrogène en α d'une liaison double, provoque un effet bathochrome plus intense que ne le prévoit la règle de Woodward. Cet effet disparaît vite lorsque l'halogène s'éloigne de la liaison éthylénique. Un atome de chlore en position β n'a déjà plus d'influence : le chloro 6 acétoxy 5 hexadiène - 1,3 n'absorbe pas autrement que le diacétoxy- 5,6 hexadiène correspondant (nouvelle preuve éventuelle du chlore en 6).

Tableau 11 : Longueurs d'onde d'absorption maximum (mμ) de divers diènes conjugués.

Substances	ε	λ max observée	λ max calculée	Solvant	Réf.
Carbure de référence					
$CH_2=CH-CH=CH_2$ trans	20.900	217		Hexane	60
Série des Hexadiènes 2,4 trans-trans					
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	25.500	227		Hexane	61
$CH_2OH-CH=CH-CH=CH-CH_2OH$	26.000	229		Eau	*
$CH_2OAc-CH=CH-CH=CH-CH_2OAc$	(31.000	229		Hexane	*
	(27.300	228		Alcool	61
$CH_2OEt-CH=CH-CH=CH-CH_2OEt$	(28.000	229	227	Hexane	*
	(26.800	228		Alcool	61
$CH_2Cl-CH=CH-CH=CH-CH_2Cl$	33.000	236		Hexane	*
$CH_2Br-CH=CH-CH=CH-CH_2Br$	(28.000	254		Hexane	*
	(27.700	258		?	61
	(20.000	255		?	63
Série des Hexadiènes-1,3 trans					
$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ **	25.500	223,5		Hexane	61
$CH_2=CH-CH=CH-CHOH-CH_3$	25.000	225		?	62
$CH_2=CH-CH=CH-CHOH-CH_2OH$	21.700	225		Eau	*
$CH_2=CH-CH=CH-CHOAc-CH_2OAc$	27.500	224	222	Hexane	*
$CH_2=CH-CH=CH-CHOAc-CH_2Cl$	24.000	224		Hexane	*
$CH_2=CH-CH=CH-CHCl-CH_2Cl$	26.000	228		Hexane	*

* Détermination personnelle

** N'ayant pas trouvé dans la littérature max de l'hexadiène-1,3 trans, nous avons comparé nos produits au pypérilène trans, (pentadiène-1,3 trans).

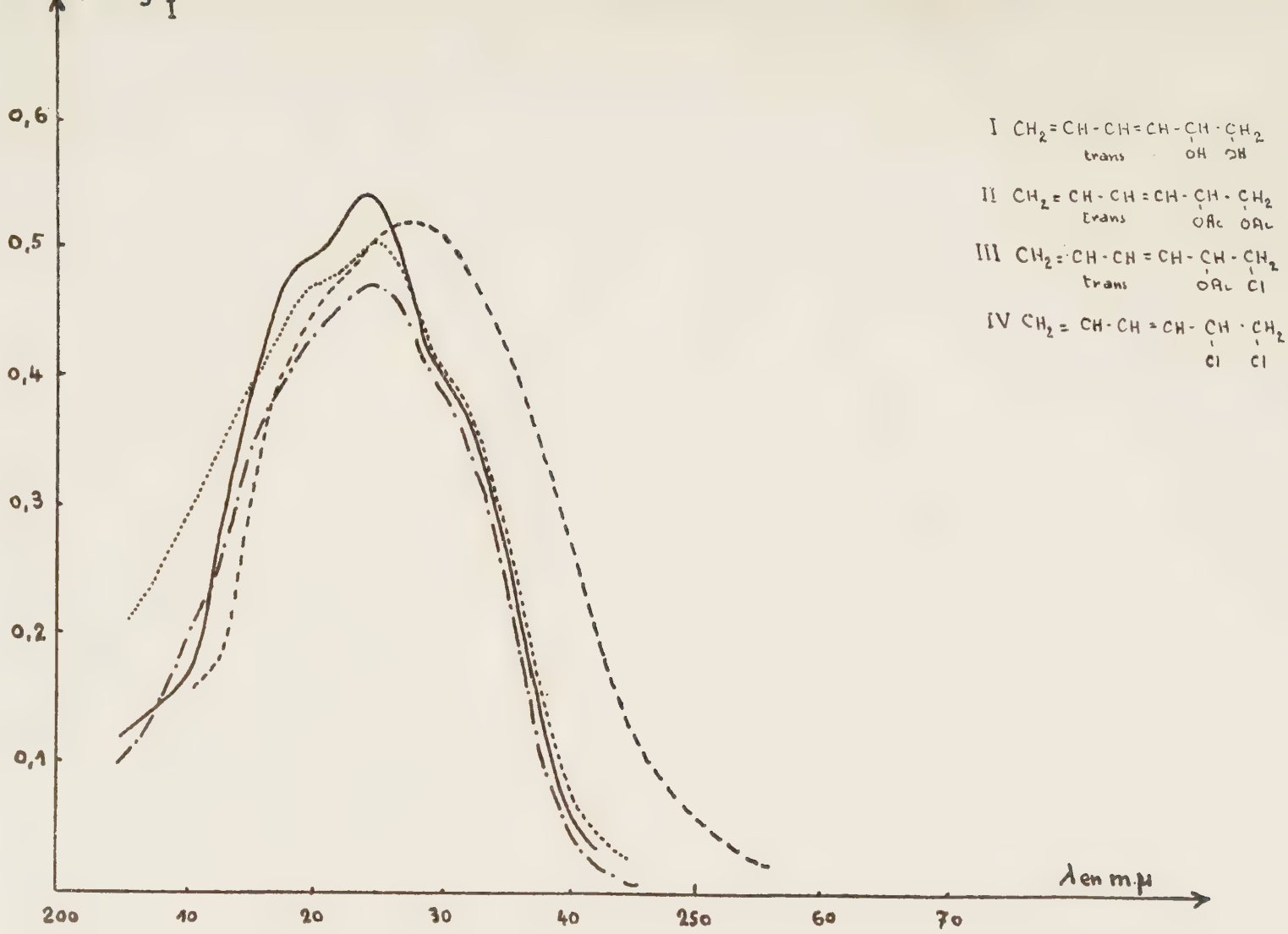


Fig.8 : Spectres U.V. (Concentration : 2×10^{-5} M., épaisseur : 1 cm) de divers Hexadiènes-1,3 disubstitués en 5,6.

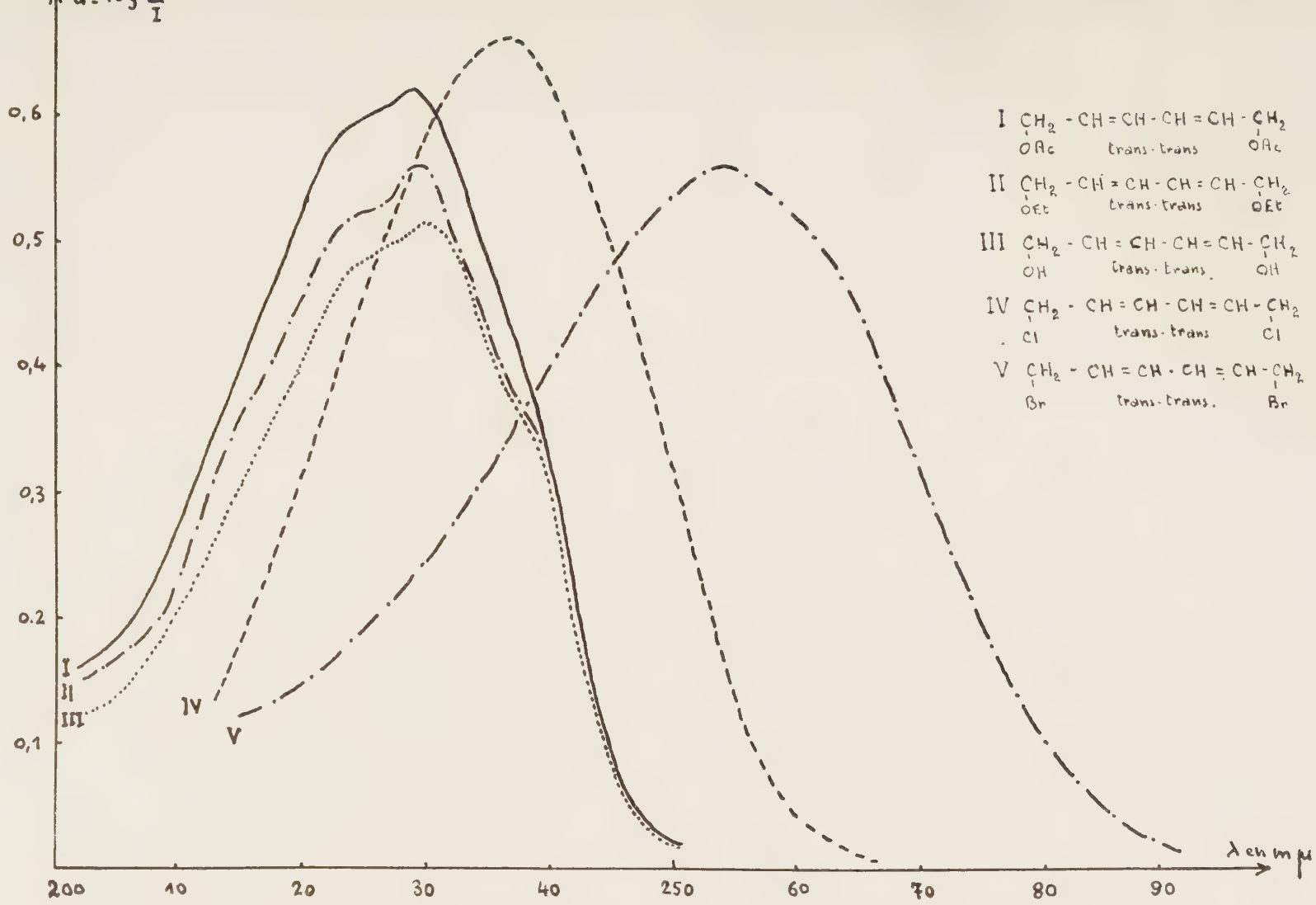
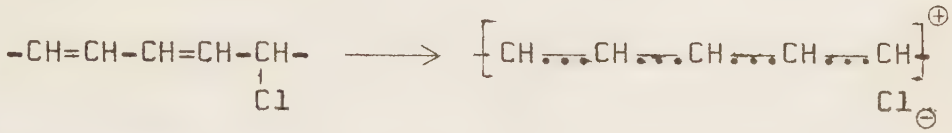


Fig 9 . Spectres U.V. (Concentration : 2×10^{-5} M , épaisseur : 1 cm.) de divers Hexadiènes 2,4 disubstitués en 1.6.

Des observations analogues ont été faites par d'autres que nous sur des halogénures de types comparables aux nôtres (64). L'interaction entre le chromophore et l'auxochrome séparés par un groupement méthylène est attribuée à l'existence d'une conjugaison $\pi - \sigma -$ p (64). Nous pouvons dans le cas des hexadiènes conjugués α halogénés envisager la transition N → V :



d'une façon telle qu'à l'état excité, corresponde ainsi un ion carbonium mésomère, dont nous verrons par la suite le rôle important dans le mécanisme des réactions de substitution.

Quoi qu'il en soit, il est certain que si la règle de Woodward s'applique très bien dans le cas général, elle se trouve en défaut lorsque les groupements substituants sont porteurs d'auxochromes susceptibles de donner des conjugaisons $\pi - \sigma -$ p.

CHAPITRE TROISIEME

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DES HEXADIENES DISUBSTITUES

Bien que la polarographie soit d'existence assez récente, elle a déjà donné lieu à de nombreux travaux et a pris une place de choix en chimie analytique minérale ou organique. Dans ce dernier ordre d'idées, le sens du terme analytique ne se limite pas à celui qualitatif et quantitatif qu'on lui attribue généralement ; il s'étend à toute recherche relative à la molécule elle-même, aussi bien à l'état statique (structure de la molécule) qu'à l'état dynamique (mécanisme de la réduction à la cathode à gouttes de mercure).

Ayant établi, par l'examen de leurs spectres, la nature de nos divers hexadiènes disubstitués, il nous a paru intéressant de les soumettre à réduction polarographique, travail qui nous a permis de confirmer les structures admises pour ces composés. En outre, et surtout, le mécanisme de la réduction des halogénures à la cathode à gouttes a pu être élucidé, ce qui nous a fourni les moyens d'interpréter les résultats de leurs réactions de substitution en général.

A) REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES SUBSTANCES HALOGENEES ORGANIQUES

Les composés halogénés sont réductibles à la cathode à gouttes de mercure. La facilité de leur réduction est fonction de divers facteurs et tout particulièrement de la nature et de l'environnement moléculaire de l'atome d'halogène. La réduction est d'autant plus aisée - elle a lieu à des potentiels d'autant moins négatifs - que l'atome d'halogène est de poids atomique plus élevé et en position proche d'une liaison éthylénique.

Les causes qui favorisent la réduction électrolytique des composés halogénés sont donc les mêmes que celles qui accroissent la mobilité des halogènes vis à vis des réactions de substitution. L'influence d'une liaison éthylénique sur la réductibilité de l'halogène a été notée par C. Prévost et P. Souchay (67) ; A. Kirrmann et M. Kleine-Peter (68) l'ont étudiée systématiquement sur les halogénures d'allyle.

Nous avons étendu le champ de ces travaux aux dihalogéno hexadiènes, où l'influence, dans la molécule, de deux liaisons éthyléniques conjuguées sur deux halogènes, dont l'un au moins en position allylique, était intéressante à connaître.

Von Stakelberg et W. Stracke (66) ont émis l'hypothèse que la réduction polarographique d'un composé mono halogéné, susceptible de s'écrire, de façon globale :

$$RX + 2\ e^- + H_2O \rightarrow RH + X^- + OH^-$$

se déroulait en trois stades successifs, distincts :

$$R\text{-}X + e^- \rightarrow R. + X^- \qquad (a) \qquad (*)$$

$$R. + e^- \rightarrow R^- \qquad (b)$$

$$R^- + H_2O \rightarrow RH + OH^- \qquad (c)$$

Le premier serait déterminant du potentiel de la réduction donc du potentiel $E_{1/2}$ de demi-vague (**). Comme le second il s'effectuerait

---

(*) Le point (.) symbolise un électron de valence, non aparié.

(**) Le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ est une grandeur dont la mesure présente un grand intérêt. S'il n'est pas toujours, en polarographie organique, spécifique du composé réduit, il est toujours caractéristique de la fonction chimique réduite, dans des conditions de milieu bien déterminées.

à la cathode, sans participation aucune d'ions H^+ ou OH^- : de fait, on vérifie expérimentalement que $E_{1/2}$ est indépendant du p_H du milieu.

On doit à D. Ilkovič (69,70) une relation mathématique qui lie le courant limite de diffusion aux facteurs qui régissent la réduction polarographique:

$$i_d = 607.\ n.\ C.\ D^{1/2}.\ m^{2/3}\ .\ t^{1/6} \quad \text{à } 25°\ C$$

i_d = intensité limite, en μA, du courant de diffusion
C = concentration de la solution en $M \times 10^{-3}$ (mM)
D = coefficient de diffusion en $cm^2.\ sec.^{-1}$
m = débit de mercure du tube capillaire en $mg.\ sec.^{-1}$
t = période de chute des gouttes de mercure en sec.
n = nombre d'électrons nécessaire à l'électro-réduction ou nombre de Faraday de l'équation stoéchiométrique.

Tous autres facteurs étant connus, cette relation permet de déterminer le nombre d'électrons requis par une réduction polarographique à partir de la valeur expérimentale mesurée de i_d. La connaissance de ce nombre est extrêment importante pour le choix de l'équation représentative de la réduction à l'électrode.

B) <u>DIHALOGENO HEXADIENES CONJUGUES</u>

La réaction de réduction intégrale des dihalogéno hexadiènes pourrait s'écrire :

$$X - R - X + 4\ e^- + 2\ H_2O \rightarrow RH_2 + 2\ OH^- + 2\ X^- \quad (A)$$

et le polarogramme correspondant se traduire alors par une courbe à une seule vague du type (1) (fig. 10). Si nous considérons toutefois que l'accumulation des atomes d'halogène dans une molécule est un facteur de nature à faciliter leur réduction (66,68) celle-ci pourrait se produire en deux phases distinctes, successives et non plus simultanées :

$$X - R - X + 2\,e^- + H_2O \rightarrow X - R - H + OH^- + X^- \qquad (B)$$

$$X - R - H + 2\,e^- + H_2O \rightarrow RH_2 + OH^- + X^- \qquad (C)$$

Sans préjuger du mécanisme propre à chacune de ces phases, la première se produirait à un potentiel inférieur en valeur absolue à celui nécessaire pour que s'observe la seconde (réduction d'un dérivé monohalogéné). Dans ce cas, le polarogramme présenterait deux vagues (type (2), figure 10).

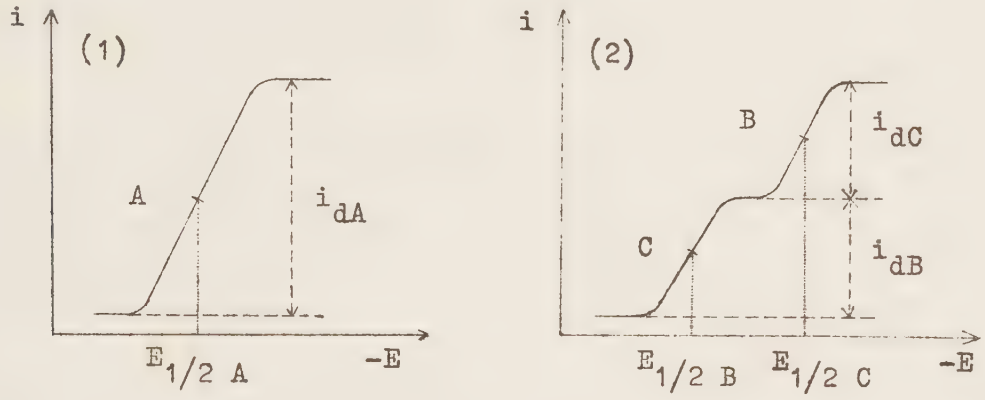


Figure 10

Pour chacun de nos dihalogéno hexadiènes, nous avons obtenu un polarogramme comportant deux vagues distinctes (figures 11, 12, 13 pages 60, 64, 66) ce qui traduit une électro-réduction en deux stades successifs.

1° - <u>Dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans</u> (II)

Les caractéristiques des deux vagues, dans le polarogramme qui lui correspond (fig. 11, page 60), sont les suivantes :

1ère vague : $E_{1/2\ 1} = -\ 1{,}15\ V/_{E.C.S.} \pm 0{,}02$ (*)

$i_{d1} = 3{,}8\ \mu A \pm 0{,}1$ ($C = 1 \times 10^{-3} M$)

(*) Tous les potentiels indiqués sont mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturée (E.C.S.)

2ème vague : $E_{1/2\ 2} = -\ 2{,}24\ V/_{E.C.S.} \pm 0{,}02$

$i_{d2} = 3{,}1\ \mu A \pm 0{,}1\ (C = 1 \times 10^{-3}\ M)$

Des mesures effectuées systématiquement à des p_H variant de 7 à 12, dans des conditions de concentration différentes, avec diverses hauteurs de colonne de mercure, nous ont permis de constater que les potentiels de demi-vague sont pratiquement indépendants du p_H. Les courants limite de diffusion ont été, d'autre part, trouvés proportionnels à la concentration, ainsi qu'à la racine carrée de la hauteur de la colonne de mercure (tableaux 13 et 14, pages 68 et 69).

Cette dernière observation atteste que les courants limite sont bien des courants de diffusion et non des courants cinétiques (*) (74, 75, 76). C'est donc la molécule de dichloro- 1,6 hexadiène 2,4 trans-trans elle-même qui est réduite à l'électrode.

(*) Certains composés organiques sont réductibles par voie polarographique grâce à une transformation à l'interface de l'électrode, de la forme non réductible (S) en une forme réductible (R)

$$S \rightleftarrows R$$

Dans ce cas, c'est la vitesse V de cette réaction qui limite l'intensité du courant électrique et non la vitesse de diffusion du composé. On montre que ce courant limite (dit courant cinétique i_c) n'est plus proportionnel à $m^{2/3}t^{1/6}$ mais à $m^{2/3}t^{2/3}$.

Le produit m.t représente le poids d'une goutte de mercure et ne dépend que du potentiel appliqué à l'électrode. D'après la loi de Poiseul, m est proportionnel à la pression hydrostatique du mercure à l'extrémité du capillaire, donc à la hauteur (h) de la colonne de mercure. Lorsqu'il y a courant limite de diffusion, on peut écrire :

$$i_d = K_o.m^{2/3}.t^{1/6} = K.h^{1/2}$$

Dans le cas d'un courant cinétique, i_c est indépendant de h.

Fig 11 : Polarogramme du Dichloro-1,6 Hexadiene-2,4 trans-trans.

Concentration : 1×10^{-5} M.

Nous ne connaissons pas le coefficient D de diffusion de notre composé ; il ne nous serait donc pas possible de calculer, par l'équation d'Ilkovič, le nombre n d'électrons mis en jeu à chaque stade de la réduction. Pour nous affranchir de cette difficulté, nous avons comparé i_{d1} et i_{d2} aux intensités limite connues des courants de diffusion propres à deux substances organiques : l'anthracène et l'acide trichloracétique, dont le processus de réduction, bien connu, met en jeu, à chaque stade, deux électrons (n = 2). Elles sont réductibles dans des conditions analogues aux nôtres ; leurs masses moléculaires (178 et 163,5) sont proches de celle de notre produit (151) et nous pouvons admettre en première approximation que leurs coefficients de diffusion sont voisins de celui que nous ignorons.

Pour l'anthracène (71) $i_d = 3,46\ \mu A/_{mM.}$
$(E_{1/2} = -\ 2,01\ V/_{E.C.S.})$

Pour l'acide trichloracétique (72) $i_{d1} = 3,48\ \mu A/_{mM.}$
$(E_{1/2} = -\ 1,13\ V/_{E.C.S.})$

$i_{d2} = 2,9\ \mu A/_{mM.}$
$(E_{1/2} = -\ 1,61\ V/_{E.C.S.})$

Ces valeurs sont très voisines de celles fournies par nos propres expériences, ce qui nous autorise à fixer à deux le nombre d'électrons nécessaires à chacun des stades de la réduction du dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans.

Faisant n = 2 dans l'équation d'Ilkovič il nous est alors possible de calculer le coefficient de diffusion (D) de ce dichlorure, dans le milieu considéré.

Pour la première vague :

$$D = 0,48 \times 10^{-5}\ cm^2 . sec^{-1}$$

Pour la deuxième vague :

$$D = 0,47 \times 10^{-5}\ cm^2 . sec^{-1}$$

$$\text{Soit : } D = 0,48 \times 10^{-5}\ cm^2\ sec^{-1} \pm 0,01$$

Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celles qu'on a pu déterminer pour divers composés de structure comparable (tableau 12).

Tableau 12 : Valeurs de $E_{1/2}$ et D de divers composés éthyléniques (73).

Substances	$E_{1/2}$ (V/E.C.S.)	D ($cm^2 . sec^{-1}$) $\times 10^5$
Styrène $C_6H_5-CH=CH_2$	- 2,35	0,562
β méthylstyrène $C_6H_5-CH=CH-CH_3$	- 2,54	0,468
Stilbène $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	- 2,26	0,325
Diphénylhexadiène $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$	- 1,98	0,296
Hexadiène- 2,4 al-1 $CH_3-CH=CH-CH=CH-CHO$ (77)	*	0,53

* : variable en fonction du p_H

2° - DIBROMO- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (IV)

On note deux régions distinctes dans le polarogramme de ce composé (fig. 12, page 64). Une première vague, à des potentiels peu négatifs, présente un maximum très prononcé, que la présence de gélatine ne parvient pas à supprimer. Une deuxième vague normale occupe la fin de la courbe.

1ère vague : maximum pour $E = -0,42$ V/E.C.S.

$i_{d1} = 3,7\ \mu A \pm 0,1$ ($C = 1 \times 10^{-3}$ M.)

2ème vague : $E_{1/2\ 2} = -2,23$ V/E.C.S. $\pm 0,02$

$i_{d2} = 3,0\ \mu A \pm 0,1$ ($C = 1 \times 10^{-3}$ M.)

Comme pour le dichlorure (II) nous avons constaté :

que les potentiels de demi-vague sont indépendants du p_H.

que les courants de diffusion sont proportionnels à la concentration et à la racine carrée de la hauteur de la colonne de mercure (tableaux 13 et 14, pages 68 et 69).

Nous pouvons, en première approximation, admettre des coefficients de diffusion très voisins pour le dichlorure- 1,6 et le dibromure- 1,6 et, de la comparaison des intensités de leurs courants limite de diffusion respectifs, conclure que chaque stade de la réduction nécessite aussi bien pour l'un que pour l'autre deux électrons.

Il est alors possible, pour n = 2, de calculer par la relation d'Ilkovič le coefficient de diffusion du dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans dans le milieu considéré.

1ère vague $D = 0,45 \times 10^{-5}\ cm^2.\ sec^{-1}$

2ème vague $D = 0,42 \times 10^{-5}\ cm^2.\ sec^{-1}$

soit : $D = 0,44 \times 10^{-5}\ cm^2.\ sec^{-1} \pm 0,02$

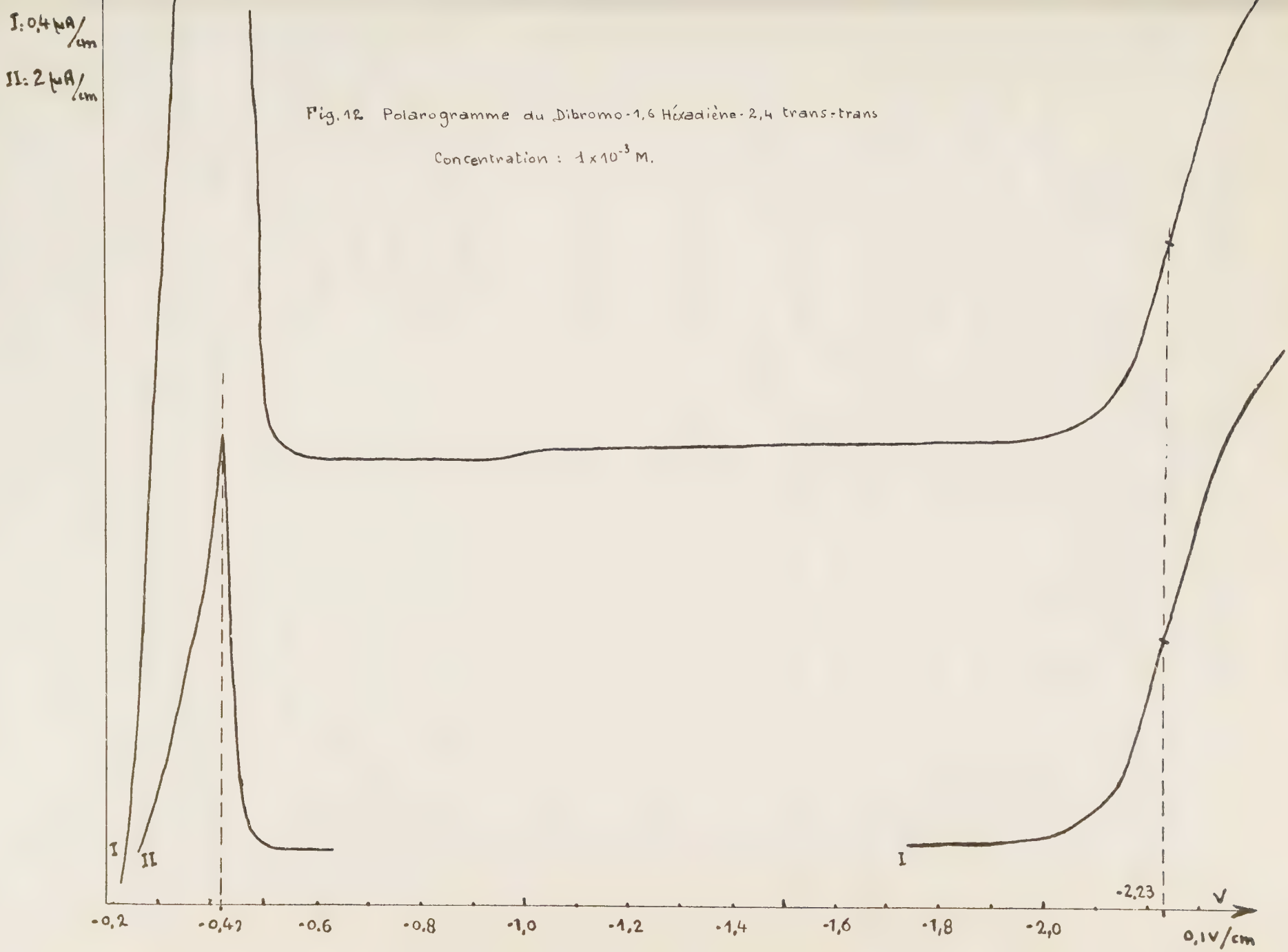


Fig. 12 Polarogramme du Dibromo-1,6 Hexadiène-2,4 trans-trans

Concentration : 1×10^{-3} M.

3° - DICHLORO- 5,6 HEXADIENE- 1,3 TRANS (III)

Tous nos chiffres résultent de mesures que nous qualifierons "d'immédiates", c'est-à-dire effectuées le plus rapidement possible après mise en solution de la substance dans le milieu eau-dioxane. Il apparaît, en effet, qu'en milieu aqueux, le dichloro-5,6 hexadiène- 1,3 trans ne tarde pas à réagir avec le solvant. La réaction semble d'ailleurs assez complexe et son orientation comme sa cinétique paraîssent dépendre étroitement des conditions de p_H du milieu. Nous envisageons de continuer ultérieurement l'étude chimique et physico-chimique de ce phénomène. Dans le cadre de ce travail, seules des mesures immédiates présentent de l'intérêt car, seules, elles permettent des comparaisons avec les autres halogénures.

Le polarogramme du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans offre deux vagues (fig. 13, page 66)

1ère vague : $E_{1/2\ 1} = -1,5\ V/_{E.C.S.} \pm 0,02$

$i_{d1} = 3,4\ \mu A \pm 0,1\ (C = 1 \times 10^{-3}\ M)$

2ème vague : $E_{1/2\ 2} = -2,23\ V/_{E.C.S.} \pm 0,02$

$i_{d2} = 2,5\ \mu A \pm 0,1\ (C = 1 \times 10^{-3}\ M)$

Les potentiels de demi-vague sont encore indépendants du p_H et les courants limite de diffusion proportionnels aux concentrations des solutions. La proportionnalité à la racine carrée de la hauteur de la colonne de Hg n'est pas respectée (tableaux 13 et 14, pages 68 et 69) : résultat aberrant qui provient, à notre avis, de la superposition de la réaction de réduction à l'électrode et d'une réaction du dichlorure avec le solvant.

Bien que sa structure soit différente, le dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans doit posséder un coefficient de diffusion voisin de celui du dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans. En admettant

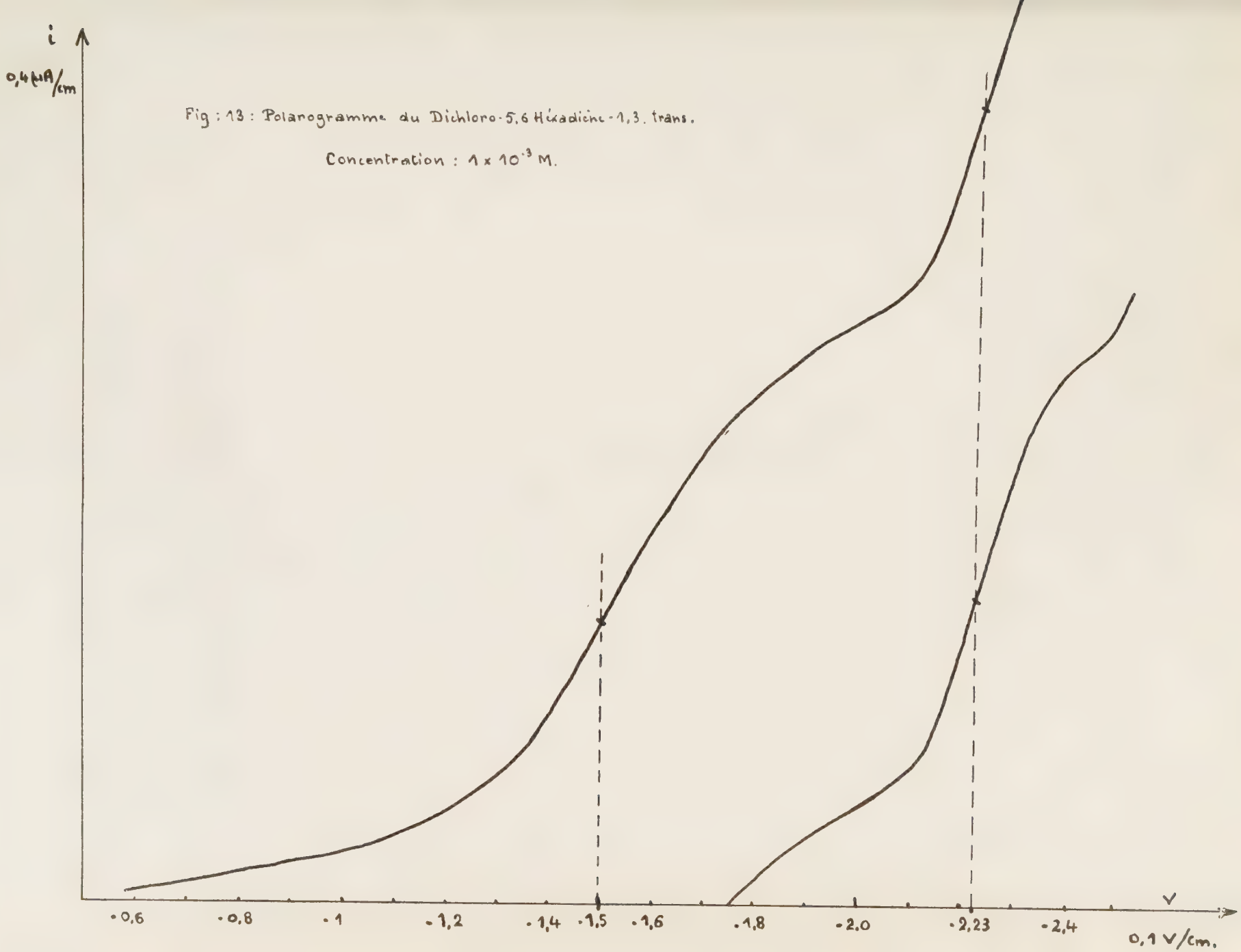


Fig : 13 : Polarogramme du Dichloro-5,6 Hexadiene-1,3. trans.

Concentration : 1×10^{-3} M.

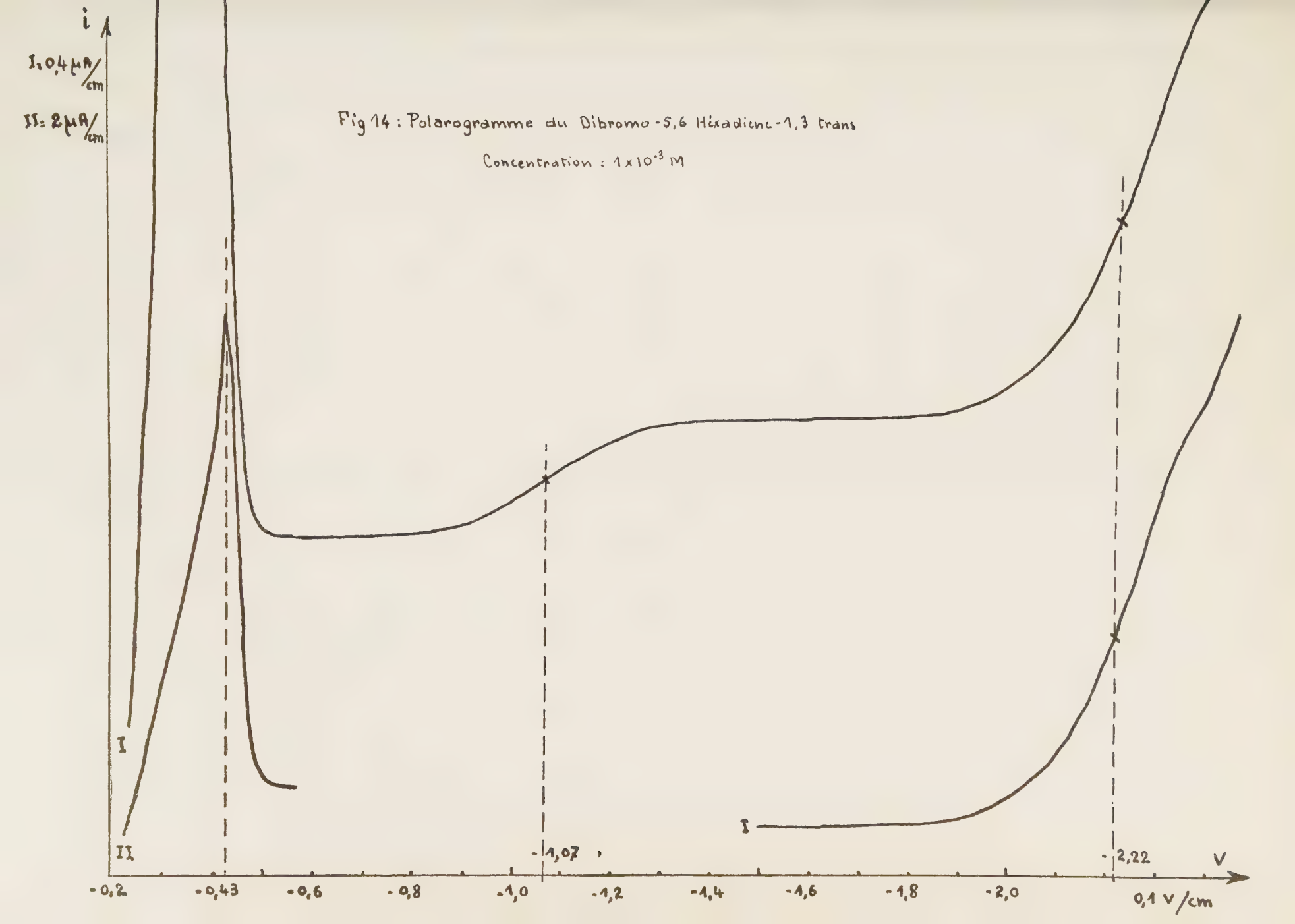


Fig 14 : Polarogramme du Dibromo-5,6 Hexadiene-1,3 trans

Concentration : 1×10^{-3} M

Tableau 13 : Polarographie des dihalogéno hexadiènes. Mesures à diverses concentrations

$Cx10^{-3}M$	Dichloro-1,6 Hexadiène-2,4 Trans-Trans				Dibromo-1,6 Hexadiène-2,4 trans-trans			
	$E_{1/2\ 1}$ V/E.C.S.	i_{d1}/C µA/mM	$E_{1/2\ 2}$ V/E.C.S.	i_{d2}/C µA/mM	$E_{1/2\ 1}$ V/E.C.S.	i_{d1}/C µA/mM	$E_{1/2\ 2}$ V/E.C.S.	i_{d2}/C µA/mM
1	- 1,145	3,80	- 2,24	3,10	"	3,70	- 2,235	3,0
2	- 1,155	3,75	- 2,255	2,85	"	3,70	- 2,26	2,9
3	- 1,165	3,75	- 2,30	2,90	"	3,73	- 2,30	2,85
4	- 1,17	3,70	-	-	"	3,75	-	-
5	-	-	-	-	"	3,80	-	-

$Cx10^{-3}M$	Dichloro- 5,6 Hexadiène- 1,3 trans			
	$E_{1/2\ 1}$ V/E.C.S.	i_{d1}/C µA/mM	$E_{1/2\ 2}$ V/E.C.S.	i_{d2}/C µA/mM
1	- 1,50	3,4	- 2,23	2,5
2	- 1,50	3,6	-	-
3	- 1,52	3,7	-	-
4	- 1,535	3,9	-	-
5	- 1,56	3,7	-	-

Tableau 14 : Polarographie des dihalogéno hexadiènes. Mesures à hauteur variable de la colonne de mercure ($C = 1 \times 10^{-3}$ M)

H mm.	Dichloro-1,6 Hexadiène-2,4 trans-trans		Dibromo-1,6 Hexadiène-2,4 trans-trans	
	$\sqrt{H/i_{d1}}$	$\sqrt{H/i_{d2}}$	$\sqrt{H/i_{d1}}$	$\sqrt{H/i_{d2}}$
200	5,35	6,62	5,48	6,93
300	5,32	6,36	5,48	6,62
400	5,26	6,62	5,43	6,58
500	5,28	5,82	5,45	6,66
600	5,40	-	5,47	6,70

H mm.	Dichloro- 5,6 Hexadiène- 2,4 trans	
	$\sqrt{H/i_{d1}}$	$\sqrt{H/i_{d2}}$
200	5,25	-
300	5,75	-
400	5,90	-
500	6,35	-
600	6,60	-

cette hypothèse, nous pouvons encore évaluer à deux le nombre d'électrons requis par chaque phase de la réduction, ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans.

1ère vague $D = 0,43 \times 10^{-5}\ cm^2.\ sec^{-1}$

2ème vague $D = 0,35 \times 10^{-5}\ cm^2.\ sec^{-1}$

La valeur de D trouvée pour la deuxième vague est nettement trop faible, par rapport à la valeur de D calculée pour la première vague. Nous pensons que la cause en est la réaction précitée du composé dichloré avec le solvant pendant le temps d'enregistrement du polarogramme. Nous ne retiendrons que la valeur trouvée pour la première vague, bien qu'elle puisse être, elle aussi, pour la même raison, entachée d'une faible erreur par défaut.

4° - DIBROMO- 5,6 HEXADIENE- 1,3 TRANS (V)

Le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans est d'une particulière instabilité. Il s'altère avec rapidité ; son étude polarographique est de ce fait assez illusoire puisqu'on ignore à tout instant la concentration, en ce composé, de la liqueur en expérience. Il est d'autre part à présumer que, plus encore qu'avec le dichloro- 5,6 hexadiène- 2,4 trans, nous devons nous attendre de sa part, à une réaction probable avec l'eau du milieu de support. Signalons enfin que le produit n'a jamais pu être isolé pur mais toujours souillé de composés non identifiés.

Aussi bien les résultats que nous indiquons ci-dessous ne sont-ils donnés qu'à titre indicatif. Ils résultent de mesures immédiates réalisées sur un produit de fabrication récente, conservé en solution dans le dioxane (concentration 2×10^{-2} M), à 0°C et dans l'obscurité.

Le polarogramme possède trois vagues (fig. 14, page 67) dont la première présente un maximum prononcé :

1ère vague : maximum pour $E = -0{,}43$ volt/$_{E.C.S.}$
$i_{d1} = 2{,}5\ \mu A\ (C = 10^{-3}\ M)$

2ème vague(*) : $E_{1/2\ 2} = -1{,}07$ volt/$_{E.C.S.}$
$i_{d2} = 0{,}9\ \mu A\ (C = 10^{-3}\ M)$

3ème vague : $E_{1/2\ 3} = -2{,}22$ volt/$_{E.C.S.}$
$i_{d3} = 3{,}31\ \mu A\ (C = 10^{-3}\ M)$

5° - INTERPRETATION DES RESULTATS PRECEDENTS

Chacun des polarogrammes relatifs aux trois dihalogénures (II, III, IV) montre une réduction en deux stades. Ce fait pourrait donner à croire que celle-ci se réalise pour chacun d'eux, conformément aux hypothèses avancées à la page 57, les deux atomes de chlore (ou de brôme) étant minéralisés l'un après l'autre. Cependant, il y a lieu de remarquer que les dernières vagues de tous nos polarogrammes sont toutes identiques, quel que soit le composé réduit ; cette particularité implique que cette vague correspond à la réduction d'une même substance, intermédiairement formée au cours du premier stade de la réduction. Cette substance ne peut pas être halogénée, puisqu' issue indifféremment des chloro ou bromo hexadiènes : elle ne peut être qu'un hydrocarbure.

(*)Cette vague nous paraît être due à une substance étrangère souillant ce composé (cf. page 96).

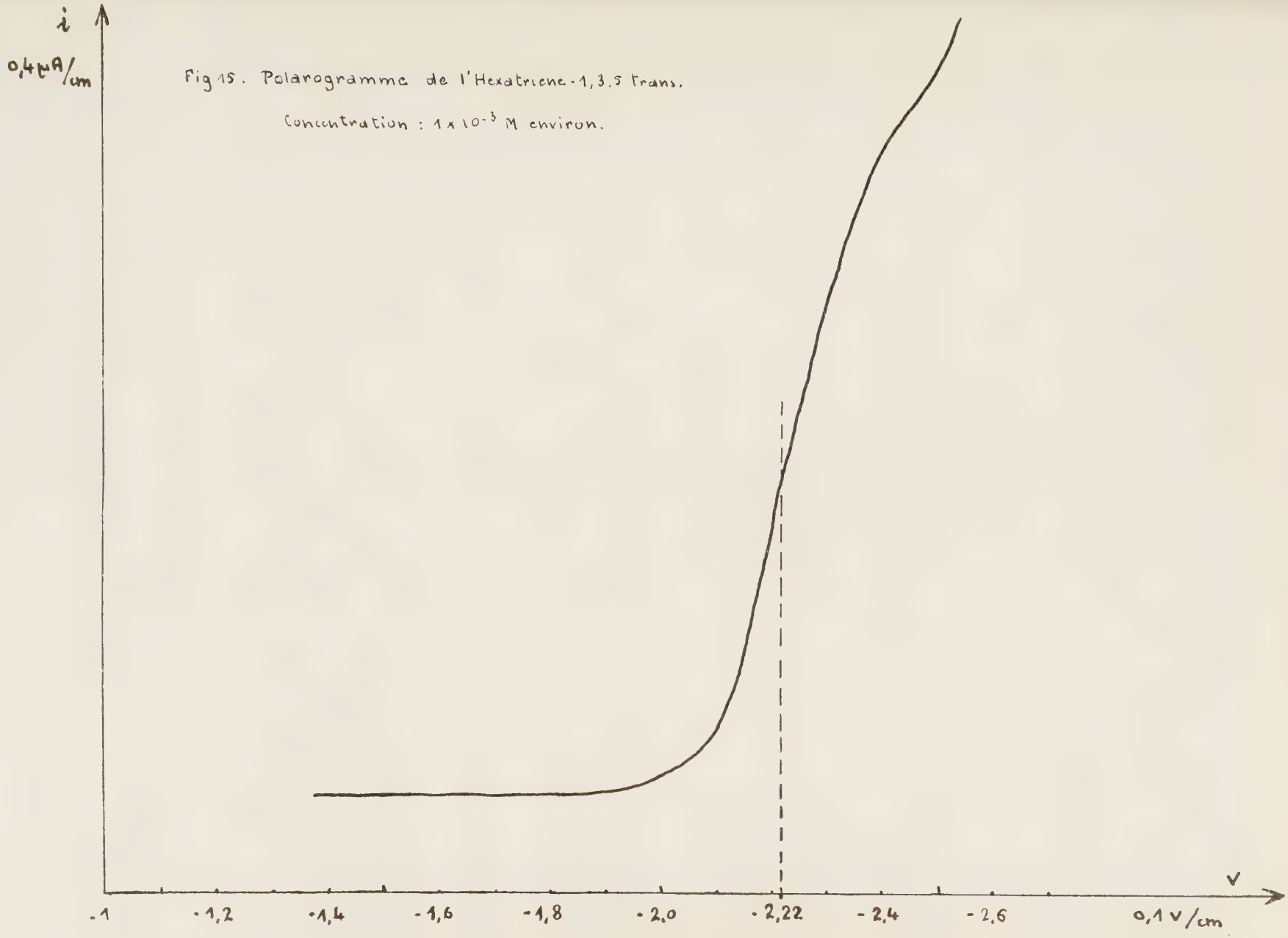


Fig 15. Polarogramme de l'Hexatriene-1,3,5 trans.

Concentration : 1×10^{-3} M environ.

Le premier stade de la réduction met en jeu, nous l'avons vu, deux électrons seulement. L'hypothèse selon laquelle ce premier stade serait exprimable par la réaction (A), (page 57), laquelle utilise quatre électrons, est donc exclue :

On peut, par contre, concevoir pour l'interpréter, une réaction du type :

$$X - R - X + 2\ e^- \rightarrow R + 2\ Cl^- \quad (A')$$

Réaction de déshalogénation simple, elle implique d'être corrélative soit de la formation d'un cycle, soit de la création d'une nouvelle liaison double dans l'ensemble déjà diénique R.

La structure trans du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3, le caractère lui-même s-trans de la liaison médiane dans le groupe conjugué de ce dichlorure comme dans celui des dihalogénos-1,6 hexadiène- 2,4, plaideraient en faveur d'une formation d'hexatriène- 1, 3, 5 plutôt que de cyclohexadiène- 1,3.

L'expérience confirme cette opinion. Ayant préparé des échantillons de ces deux carbures et les ayant soumis à réduction polarographique, dans les conditions où nous avons opéré pour les dihalogénures, nous avons constaté :

1° - que le cyclohexadiène n'est pas réductible à l'électrode à gouttes de mercure.

2° - que l'hexatriène- 1, 3, 5 trans fournit un polarogramme (fig. 15, page 72) dont l'unique vague se caractérise par le potentiel $E_{1/2} = -2{,}22\ V/_{E.C.S.}$. Cette valeur s'accorde remarquablement avec le potentiel commun de demi-vague que fait apparaître le tableau 13, page 68), pour nos halogénures. Nous en concluons que c'est, par l'équation :

$$\left.\begin{array}{l} X\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}X \\ \\ CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}X \end{array}\right\} + 2\ e^- \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 2\ Cl^-$$

qu'il convient de représenter la phase initiale de réduction polarographique de nos dihalogéno-hexadiènes, quels qu'ils soient.

L'acte final commun, manifesté par la seconde vague des polarogrammes est celui de l'hydrogénation du triène en un diène, probablement en hexadiène- 2,4 trans-trans (79). H. Laïtinen et S. Wawzonek (78) s'intéressant à la réduction de divers carbures aromatiques, ont avancé l'idée d'un mécanisme tel que le suivant:

$$R + e^- \rightleftarrows R' \text{ (réversible et déterminante du potentiel)}$$

$$R^- + e^- \rightarrow R^{--} \text{(irréversible)}$$

$$R^{--} + 2\ H_2O \rightarrow RH_2 + 2\ OH^- \text{ (irréversible et rapide)}$$

mécanisme d'ailleurs vérifié expérimentalement et discuté théoriquement plus tard par G. Hoijtink et J. Van Schooten (80).

CAS DES DIBROMO-HEXADIENES (IV et V)

Le polarogramme de chacun de ces composés (fig. 12 et 14, pages 64 et 67) diffère sensiblement en son début de celui des chlorures. Il commence par une vague à maximum dont nous avons fourni (pages 63 et 70) les coordonnées. D'autres bromures organiques, le bromure de cinnamyle en particulier (81), donnent également des polarogrammes à maximum, semblables à celui, dans sa première partie, des dibromo-hexadiènes. On rencontre enfin une telle anomalie lorsqu'on soumet à polarographie, les simples sels mercureux ou mercuriques (81, 82). Nous en concluons que le début des polarogrammes des dibromures (IV) et (V) ne correspond pas à l'intervention de ces composés mais à celle de cations mercureux :

$$Hg_2^{++} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg$$

lesquels proviendraient d'une réaction chimique instantanée, réalisée au niveau du mercure de la cathode, entre les dérivés bromés organiques et le métal :

$$\left.\begin{array}{l} CH_2Br - CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2Br \\ \\ CH_2Br{-}CHBr{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \end{array}\right\} + 2\ Hg \rightarrow \begin{array}{l} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ + 2Br^- + Hg_2^{++} \end{array}$$

L'hexatriène est, par la suite, réduit à son tour à l'électrode quand le potentiel y est devenu suffisamment négatif : d'où la deuxième vague du polarogramme.

Nous avons pu constater effectivement que le dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans et le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans, par simple agitation avec du mercure au sein du tétrachlorure de carbone, donnent naissance à de l'hexatriène- 1,3,5 trans identifiable sans ambiguïté par spectrographie infra-rouge, cependant qu'il précipite simultanément du bromure mercureux.

A. Kirrmann et F. Tailly (83) avaient déjà observé un phénomène semblable, mais seulement partiel, en soumettant à polarographie le dibromo- 1,3 cyclopentène- 4 cis.

C) HEXADIENES DISUBSTITUES AUTRES QUE LES DIHALOGENURES

La polarographie de nos hexadiènes dihalogénés montre que les liaisons éthyléniques conjuguées du radical hexadiényle ne sont pas réductibles à un potentiel moindre (en valeur absolue) que - 2,5 volts. Notre électrolyte de base, le bromure de tétra éthyl ammonium ne nous autorisait point à aller au-delà. Hormis les halogénures, nos hexadiènes disubstitués ne possèdent pas de fonctions réductibles par voie polarographique. Nous avons effectivement constaté que chacun d'eux fournit un polarogramme identique à celui de la solution de support ; même le chloro acétoxy hexadiène (VI) n'offre pas un atom de chlore suffisamment mobile pour être réductible dans les conditions précédemment citées, ce qui, fournit un argument de plus en faveur de la structure chloro- 6 acétoxy- 5 que nous lui avons attribuée.

CHAPITRE QUATRIEME

ESSAIS D'INTERPRETATION DES MECANISMES DE REACTIONS

A) MECANISME DE LA REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES DIHALOGENO HEXADIENES CONJUGUES

L'interprétation de nos polarogrammes nous a permis de préciser de quelle manière réagissent, à la cathode à gouttes de mercure, les divers dihalogéno hexadiènes et d'établir que la réduction de l'un quelconque d'entre eux débute généralement par une déshalogénation avec formation constante d'hexatriène- 1,3,5 trans.

On peut chercher à définir, à la lumière des connaissances actuelles par quels mécanismes intimes s'opèrent les divers stades de ces réductions polarographiques.

Von Stakelberg et W. Stracke (66) et plus récemment A. Kirrmann et D. Haas (84) ont envisagé déjà ce problème ; ils en ont proposé des solutions dont nous nous inspirerons largement.

F. Lambert et K. Kobayashi (85) estiment, de leur côté, que les facteurs stériques jouent dans les réactions de réduction à l'électrode à gouttes de Hg un rôle essentiel et que ces facteurs conditionnent pour une grande part, la valeur du potentiel de réduction. Nous pensons, comme eux, qu'il est en effet indispensable d'en tenir compte, dans l'interprétation du mécanisme de toute réduction polarographique.

I - REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES DIHALOGENO-5,6 HEXADIENES-1,3 TRANS

Le comportement polarographique de ces dihalogénures peut paraître, à première vue, assez singulier. Si les potentiels de la première demi-vague, faiblement négatifs, s'accordent bien avec le caractère allylique de l'atome d'halogène en position 5, ils sont peu compatibles, par contre, avec la présence de l'atome d'halogène en position 6. Le chloro-6, acétoxy-5 hexadiène-1,3 trans, par exemple, nous l'avons signalé (page 75) n'est pas réduit, même au potentiel de -2,5 $V/_{E.C.S.}$

La structure des dihalogéno- 5,6 hexadiènes- 1,3 trans ne pouvant être mise en doute, force est d'admettre que leur déshalogénation doit s'effectuer au minimum en deux temps :

1°) l'atome d'halogène en position 5 est réduit le premier, ce qui est déterminant du potentiel d'attaque.

2°) sous sa nouvelle forme la molécule organique évolue de telle sorte que son dernier atome d'halogène acquière une position privilégiée et devienne réductible à ce même potentiel ou à un potentiel encore moins négatif.

A l'origine, l'état de la molécule, en solution dans le solvant de support, n'est autre que celui dans lequel elle se trouverait, supposée par exemple dispersée au sein d'un milieu polaire et soumise à l'action d'un réactif substituant.

La formule :

$$\underset{(1)}{CH_2} = \underset{(2)}{CH} - \underset{(3)}{CH} = \underset{(4)}{CH} - \underset{(5)}{\overset{\overset{X}{\uparrow}}{CH}} - \underset{\underset{X}{|}}{\overset{(6)}{CH_2}}$$

ne traduit pas fidèlement cet état puisqu'elle ne tient compte ni du caractère conjugué des deux liaisons éthyléniques qui impose la coplanéité des carbones $C_{(1)}$ à $C_{(5)}$ et autorise la délocalisation des doublets π du système, ni de la polarisation des liaisons C - X, due au caractère électronégatif de l'atome d'halogène. Cette polarisation pourrait être traduite par la représentation symbolique* :

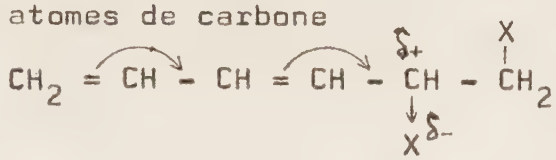
$$CH_2 = CH - CH = CH - \underset{\delta+}{\overset{\overset{X^{\delta-}}{\uparrow}}{CH}} - \underset{\underset{X^{\delta-}}{\downarrow}}{\overset{\delta+}{CH_2}}$$

---

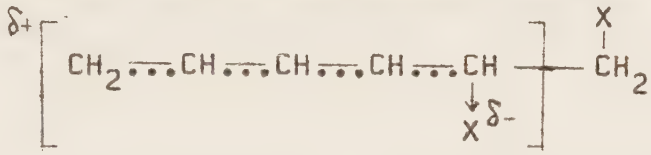
* La lettre δ désigne une charge électrique inférieure à la valeur absolue de la charge de l'électron. Il n'est fait aucune hypothèse quant à sa grandeur réelle, ni quant à l'égalité des valeurs absolues des différentes charges δ

mais les polarisations individuelles des liaisons C-X se contrarient mutuellement, puisqu'elles font apparaître des charges positives sur deux atomes de carbone voisins. Comme la délocalisation facile des doublets π va induire la polarisation de la liaison $C_{(5)}$-X, elle s'opposera corrélativement, à la polarisation de la liaison $C_{(6)}$-X, laquelle devient, de ce fait, nulle ou négligeable.

Par effet mésomère, les doublets π se répartissent entre les cinq premiers atomes de carbone



avec, comme conséquence, une délocalisation complète de la charge $\delta+$:



(A)

Par la suite, celle-ci pourra se localiser à nouveau soit en $C_{(1)}$, soit en $C_{(5)}$, suivant le champ électrique régnant autour de la molécule.

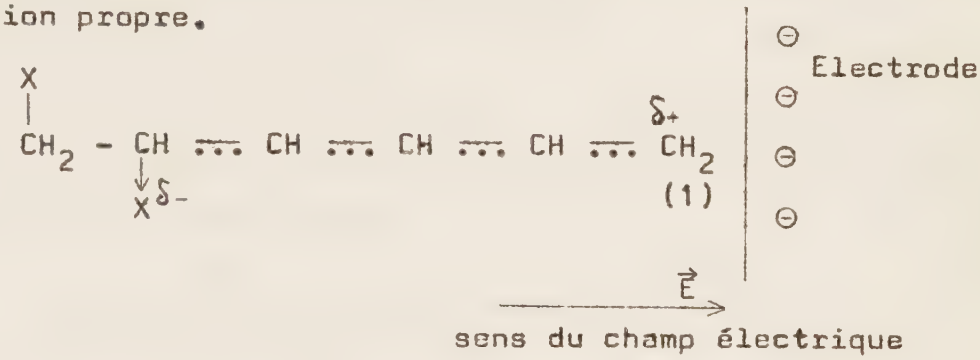
C'est alors qu'interviennent les conditions particulières de la réduction polarographique. A l'inverse de ce qu'il est possible d'admettre lorsqu'il y a simple réaction chimique où chaque ion substituant Y^- crée autour de lui un champ électrique éventuellement intense, mais très restreint dans son étendue, et où le champ résultant est statistiquement nul dans l'ensemble du milieu réactionnel, en polarographie :

1°) un champ électrique fait constamment sentir ses effets suivant une direction déterminée dans tout le milieu en expérience.

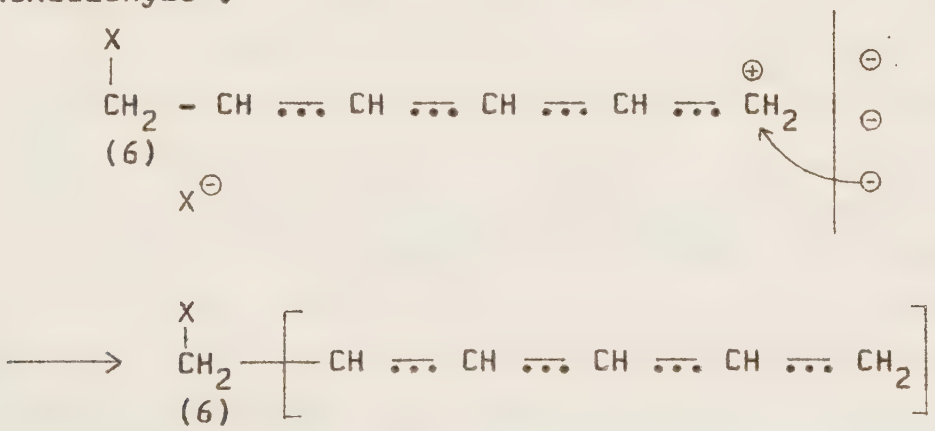
2°) les dimensions de l'électrode à gouttes de mercure qui joue le rôle du réactif sont loin d'être d'ordre moléculaire. Par rapport à la molécule réagissante, cette électrode peut être assimilée à une sphère infiniment grande.

Les considérations d'empêchement stérique sont, pour cette raison, différentes de celles qui entrent en ligne de compte dans une réaction chimique, laquelle met toujours en jeu des molécules de réactant et de réactif de grandeurs comparables.

Sous l'effet du champ électrique directeur, toutes les molécules, se comportant en dipôles dès lors qu'elles sont polarisées, vont s'orienter dans le sens du champ, ce qui aura pour conséquences : d'abord de localiser leur charge $\delta+$ sur le carbone $C_{(1)}$, ensuite d'entraîner une polarisation induite dont l'effet sera d'accroître leur polarisation propre.



Celles d'entre elles qui, par diffusion, viendront en contact ou à proximité immédiate de la cathode, y capteront un électron cathodique, transfert qui provoquera simultanément la polarisation complète de la liaison $C_{(5)}$-X* et l'apparition d'un radical halogéno hexadiényle :



---

* Il est possible que la polarisation de la liaison $C_{(5)}$-X soit déjà totale antérieurement au transfert de l'électron cathodique.

Dans ce radical, l'atome d'halogène en 6 situé en α par rapport au système conjugué, est mobilisé et rien ne s'oppose plus à sa polarisation (probablement totale). La liaison ($C_{(6)}$-X) joue à son tour le rôle qu'avait joué précédemment la liaison ($C_{(5)}$-X) et on retrouve les mêmes étapes d'un mécanisme analogue à celui déjà envisagé. Finalement, le carbocation radicalaire, hexadiènyle se voit à son tour neutralisé par un électron à la cathode, supposée toujours en contact ou à proximité immédiate * de l'édifice en cours de réduction, et transformé en un biradical hexadiényle :

$$\longrightarrow \quad X^{\ominus}\left[CH_2 \cdots CH \cdots CH \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2\right]^{\oplus} \cdot \quad \ominus \ \ominus \ \ominus$$

Les deux électrons non apariés de ce biradical se couplant pour constituer un troisième doublet π

$$\longrightarrow \quad \left[CH_2 \cdots CH \cdots CH \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2\right] :$$

il se forme, en difinitive, par réorganisation de la répartition des trois doublets π, une molécule d'hexatriène 1, 3, 5 trans :

$$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$$

Par la suite, lorsque le potentiel de la cathode sera devenu suffisamment négatif, cet hexatriène se réduira en hexadiène suivant le processus proposé par H. Laïtinen et S. Wawzonek (page 74).

Ce qui précède ne peut se transposer sans modification au cas du dibromure en raison de la sensibilité de ce composé vis à vis du mercure métallique. Les molécules de dibromo- 5,6 hexadiène 1,3

---

* La vitesse de chaque stade de la réduction est certainement très grande devant la vitesse de diffusion des molécules ; la cascade des réactions en lesquelles nous la décomposons se produira donc intégralement à l'électrode sans qu'il y ait déplacement sensible des molécules en réaction.

qui diffusent vers la cathode et qui sont dans l'état de polarisation (A), (page 78), attaquent le mercure. Les ions mercureux formés avec le métal de l'électrode seront immédiatement réduits lorsque le potentiel cathodique sera devenu suffisamment négatif.

$$Hg_2^{++} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg$$

A ce phénomène correspond, nous l'avons indiqué déjà (cf. page 74), la première vague à maximum du polarogramme et la formation d'hexatriène.

II - REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES DIHALOGENO- 1,6 HEXADIENES- 2,4 TRANS-TRANS

Dans ce type de molécule les deux atomes d'halogène occupent des positions symétriques ; malgré cela, il semble que leur intervention, au cours des phénomènes de réduction polarographique, soit successive et non simultanée.

Leur formule, écrite sous la forme usuelle :

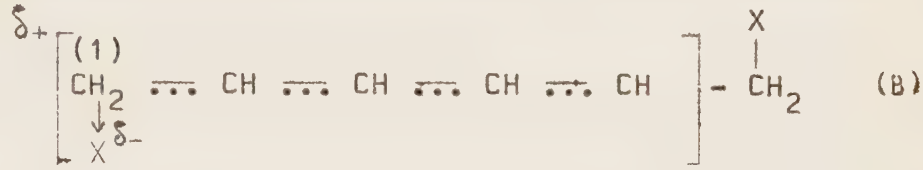
$$\underset{X}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{(2)}{CH} = \underset{(3)}{CH} - \underset{(4)}{CH} = \underset{(5)}{CH} - \underset{X}{\underset{|}{CH_2}}$$

ne traduit pas mieux l'état réel de la molécule, au sein d'un milieu polaire, que ne le pouvait faire pour les dihalogéno- 5,6 hexadiènes-1,3 leur formule classique (cf. page 77). Il faut, là encore, tenir compte de la polarisation possible des liaisons C-X, ce que pourrait tenter de traduire la représentation symbolique :

$$\underset{X^{\delta-}}{\overset{\delta+}{\underset{\downarrow}{\overset{\downarrow}{CH_2}}}} - CH = CH - CH = CH - \underset{\delta+}{\overset{X^{\delta-}}{\overset{\uparrow}{CH_2}}}$$

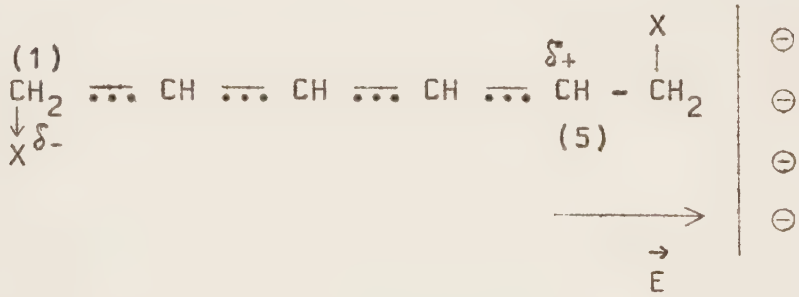
Les polarisations des liaisons C-X y apparaissent encore antagonistes par effet induit : elles attribuent un caractère simultanément positif aux atomes de carbone $C_{(1)}$ et $C_{(6)}$, reliés par une

chaîne diénique conjuguée. Aussi bien, la polarisation ne se manifestera-t'elle que sous l'effet de facteurs extérieurs. Ceux-ci, provoquant la délocalisation des doublets du système conjugué, entraîneront, suivant le sens du champ électrique inducteur, la polarisation soit de la seule liaison $C_{(1)}$-X, soit de la seule liaison $C_{(6)}$-X. La formule (B) nous paraît, pour cette raison, la plus représentative de l'état de la molécule dans un milieu polaire.



La suite de notre raisonnement reprend, à peu de chose près, les idées que nous avons déjà exposées dans les pages précédentes.

Lors de la réduction polarographique, le dipôle (B) s'orientera dans le champ électrique existant entre les électrodes :



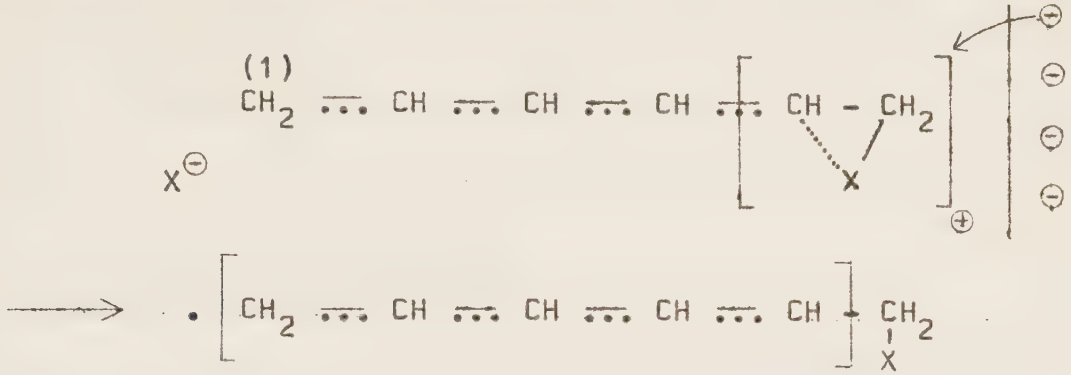
et la charge δ+ se localisera sur le carbone $C_{(5)}$

Lorsqu'une molécule ainsi polarisée viendra, par diffusion, en contact avec la cathode ou à proximité immédiate de celle-ci, elle sera siège d'un transfert d'électron, ce qui provoquera l'ionisation complète de la liaison $C_{(1)}$-X (*) et la libération de ce

---

(*) Il est toutefois possible que l'ionisation complète de la liaison $C_{(1)}$-X soit antérieure au transfert de l'électron cathodique.

même radical monohalogéné (*) dont la naissance a été déjà envisagée à la page 79, à partir des dihalogéno- 5,6 - hexadiènes - 1,3



La suite de la réduction est alors identique en son mécanisme à celle décrite pour ces dihalogéno hexadiènes (pages 80 et suivante).

Le potentiel de première demi-vague relatif au dichloro-1,6 hexadiène- 2,4 est moins négatif que celui qui correspond au dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3. Nous pouvons en déduire que, dans la forme 1,6, l'atome d'halogène qui réagit en premier est plus mobile que l'atome d'halogène en 5, dans la forme- 5,6.

(*) La neutralisation s'effectue probablement grâce à la formation transitoire d'un complexe π (86), par établissement d'une liaison partielle entre l'atome d'halogène en 6 et le carbone $C_{(5)}$.

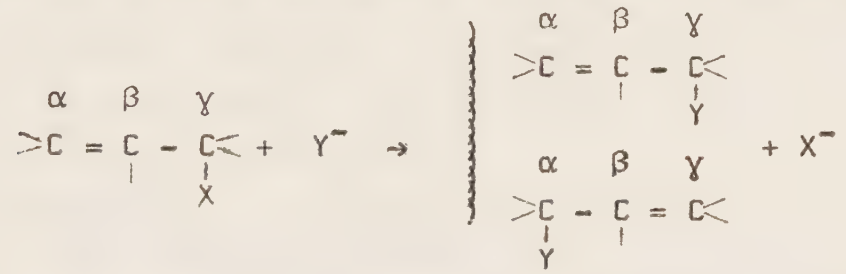
La mise en évidence, par les spectres électroniques, de l'existence d'une conjugaison π-σ- p dans les dihalogéno-hexadiènes conjugués (page 54) constitue une forte présomption de la formation d'un tel complexe.

Nous admettons dans ces conditions, que la réaction de déshalogénation par réduction polarographique se fait par un mécanisme inverse de celui de l'addition hétérolytique des halogènes sur les liaisons éthyléniques.

La sensibilité du dibromure vis à vis du mercure métallique, ne permet pas, sans modification, de transposer à son cas le mécanisme de réduction précédent. A partir de l'état de polarisation B (page 75) les molécules de dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans évoluent certainement d'une manière comparable à celle du dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans à partir de l'état de polarisation A (cf. page 71)

B) MECANISME DES REACTIONS DE SUBSTITUTION- ESSAIS D'INTERPRETATION

Les réactions de substitution nucléophiles (S_N) sont très communes en chimie organique. Il est, en série allylique, bien connu qu'elles sont le plus souvent accompagnées de réactions anormales :



dont le mécanisme a fait déjà l'objet de nombreuses discussions.

Avec nos hexadiènes, le problème est plus complexe ; chaque molécule, siège d'une réaction de substitution, présente deux fois le type allylique et son aptitude à réagir anormalement en est indiscutablement accrue.

Nous avons essayé d'appliquer à notre cas précis, les notions maintenant courantes sur les mécanismes des réactions de type S_N1, S_N2 et S_N2', compte tenu de nos résultats expérimentaux et des conclusions déjà tirées de nos déterminations polarographiques.

Les observations faites lors de la réduction polarographique de certains de nos composés, nous ont permis, dans le chapitre précédent, d'envisager un processus bien caractérisé du mécanisme de cette réaction. L'électrode à gouttes de mercure a été supposée jouer le rôle d'un réactif, compte tenu des conditions particulières d'empêchement stérique qui résultent de cette assimilation.

Il nous apparaît possible d'étendre ce mécanisme aux réactions de substitution nucléophiles auxquelles nous avons soumis nos divers composés, en tenant compte, bien entendu, des différences qui existent entre réaction chimique et réduction polarographique, et de ce qu'en particulier :

1° - les réactions de substitution ne se déroulent pas sous l'influence d'un champ électrique extérieur.

2° - les seuls champs inducteurs possibles sont ceux créés par les molécules et ions en présence. Leurs effets, de ce fait, seront étroitement localisés et se manifesteront seulement à des distances d'ordre moléculaire.

Les considérations qui suivent ont pour dessein de justifier l'orientation prise par nos propres réactions et d'expliquer pourquoi, en particulier, certains types de molécules théoriquement imaginables, ne se forment pas.

I -<u>HEXADIENES - 1,5 DISUBSTITUES EN 3,4</u>

La généralisation hâtive, à un mélange de deux isomères optiques tels que :

$$CH_2 = CH - \underset{X}{\underset{|}{CH}} - \underset{X}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 \quad \text{(méso + d.l.)}$$

du principe de la substitution nucléophile tel qu'on l'envisage en série allylique, permettrait de prévoir, indépendamment des isomères optiques actifs possibles, la formation théorique de neuf produits distincts (44) :

$$CH_2 = CH - \underset{Y}{\underset{|}{CH}} - \underset{Y}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 \quad , \quad CH_2 = CH - CH = CH - \underset{Y}{\underset{|}{CH}} - \underset{Y}{\underset{|}{CH_2}} \ ,$$

méso et d.l. cis et trans

$$CH_2 = CH - \underset{Y}{\underset{|}{CH}} - CH = CH - \underset{Y}{\underset{|}{CH_2}} \quad , \quad \underset{Y}{\underset{|}{CH_2}} - CH = CH - CH = CH - \underset{Y}{\underset{|}{CH_2}} \ .$$

cis et trans cis-cis, cis-trans, trans-trans

Les résultats expérimentaux semblent beaucoup plus limitatifs. La réaction d'halogénation du dihydroxy- 3,4 hexadiène- 1,5 par exemple (page 5) ne fournit qu'un mélange de dihalogéno- 5,6 hexadiène- 1,3 trans et de dihalogéno- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans.

Mécanisme proposé

Toute réaction mettant en jeu une liaison C - X (X substituant électronégatif) procède le plus souvent par polarisation initiale de cette liaison

$$C - X \longrightarrow \overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{X}$$

Dans les molécules qui nous intéressent, les deux liaisons C - X sont disposées de telle sorte (page 76) que leurs effets inductifs sont toujours opposés. Nous ne pouvons donc envisager pour elles des réactions ditropiques mais seulement le déroulement de deux réactions monotropiques successives.

Sous l'effet d'un champ inducteur extérieur et selon la direction de ce champ, puisque la liaison centrale est s-trans par rapport aux groupements X (X = OH, page 30), seule l'une ou l'autre des deux liaisons C - X sera polarisée :

$$\vec{E}\uparrow \quad \underset{(6)}{CH_2} = CH - \underset{\underset{X}{|}}{CH} - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = \underset{(1)}{CH_2} \longrightarrow CH_2 = CH - \underset{\underset{X^{\delta-}}{\downarrow}}{\overset{\delta+}{CH}} - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = \underset{(1)}{CH_2}$$

et la délocalisation par effet mésomère d'un doublet π entraînera celle de la charge $\delta+$:

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{X^{\delta-}}{\downarrow}}{\overset{\delta+}{CH}} - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = \underset{(1)}{CH_2} \longrightarrow \left[CH_2 \cdots CH \cdots \underset{\underset{X^{\delta-}}{\downarrow}}{CH} \right] - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = \underset{(1)}{CH_2}$$

Ce n'est qu'en présence du groupement substituant nucléophile Y^- et suivant la région d'approche de ce groupement, que cette charge $\delta +$ se localisera soit sur le carbone $C_{(6)}$, soit sur le carbone $C_{(4)}$.

Plusieurs hypothèses sont alors possibles selon que la réaction de substitution est supposée s'effectuer suivant les mécanismes S_N1, S_N2 ou S_N2'.

<u>Type S_N1</u> : il y a polarisation complète de la liaison C - X avec libération d'un carbocation mésomère

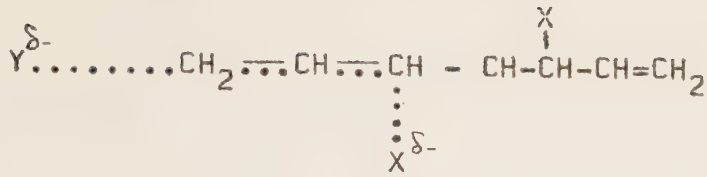
$$X^{\ominus} + \overset{\oplus}{\left[\underset{(6)}{CH_2} \cdots CH \cdots \underset{(4)}{CH} \right]} \overset{X}{\overset{|}{CH}} - CH = \underset{(1)}{CH_2}$$

sur lequel l'ion Y^- peut se fixer soit en 4 (réaction normale avec racémisation) soit en 6 (réaction anormale). Un mélange de 3 composés peut en résulter :

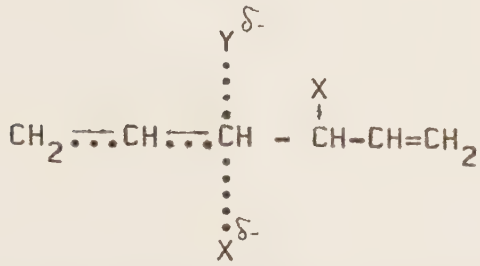
$$S_N1 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \underset{\underset{Y}{|}}{CH_2} - CH = CH - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = CH_2 & (A) \\ CH_2 = CH - \overset{\overset{Y}{|}}{CH} - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = CH_2 & (B) \\ CH_2 = CH - \underset{\underset{Y}{|}}{CH} - \overset{\overset{X}{|}}{CH} - CH = CH_2 & (C) \end{array} \right.$$

C'est un fait d'expérience dont on cherche encore les véritables causes que, dans le cas des halogénures monoallyliques, la réaction prédominante est celle qui mène à l'halogénure primaire.

<u>Type S_N2 et S_N2'</u> : un état de transition est alors à prendre en considération, état différent suivant que Y^- s'approche, soit (S_N2') de $C_{(6)}$, soit (S_N2) de $C_{(4)}$. Il le fait dans ce dernier cas, par le côté opposé à X, avec inversion de la configuration initiale.



(S_N2')



(S_N2)

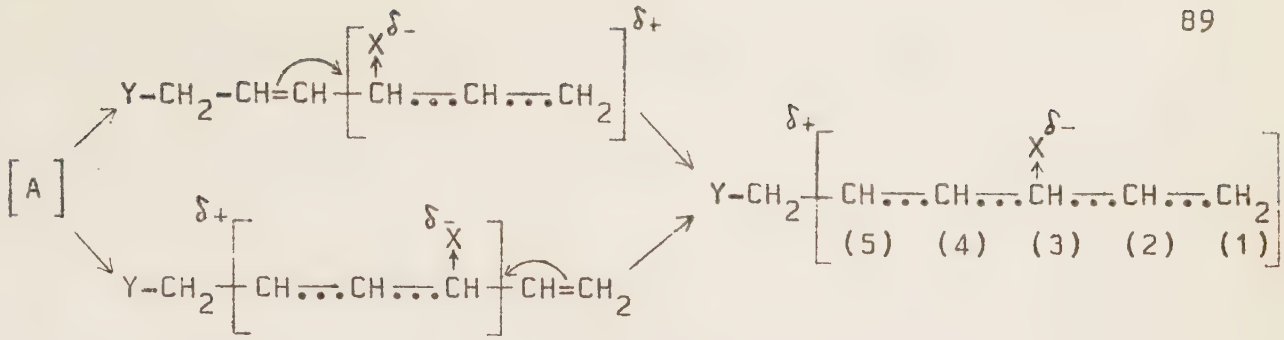
Deux seuls produits sont alors susceptibles de naître :

S_N2' : $CH_2(Y) - CH = CH - CH(X) - CH = CH_2$ (A)

S_N2 : $CH_2 = CH - CH(Y) - CH(X) - CH = CH_2$ (B)

En raison de la configuration s-trans du dihydroxy- 3,4 hexadiène- 1,5 (page 22), il est indéniable que, pour l'ion Y^-, l'accès au carbone $C_{(4)}$ est, dans le mécanisme S_N2, très fortement gêné. La réaction, pour cela, s'oriente, par le mécanisme concurrent S_N2' vers la formation quasi-exclusive du composé (A). Si l'on admet d'ailleurs pour la liaison C - X une polarisation totale, selon le mécanisme S_N1, celle-ci ne peut avoir lieu (dans le cas considéré en raison de l'antagonisme des deux liaisons C - X) que par effet inductomère d'un ion Y^-. Dans ces conditions, cet ion ne peut par conséquent, s'approcher de la molécule que par le côté opposé à $X^{\delta-}$ (substitution S_N1 avec inversion totale) : nous retrouvons les mêmes conditions d'empêchement stérique que pour les substitutions de type S_N2.

Quel que soit le mécanisme du phénomène, le composé intermédiaire (A) se forme donc exclusivement. Cependant nous n'avons jamais pu l'isoler ; il doit donc être extrêmement réactif et aussi bien, par effet inductomère de Y^- que mésomère des groupements $>C = C<$ qui l'encadrent, se polariser très rapidement :



La conjugaison des cinq atomes de carbone localisera la charge $\delta+$ à l'une ou l'autre des extrémités du système et la substitution de X par Y^- se fera exclusivement par réaction anormale. L'ion substituant se mettra soit en 1, soit en 5 (en 1 de préférence, l'encombrement stérique y étant moindre) quel que soit le mécanisme S_N1 ou S_N2' de cette deuxième substitution.

Seuls se formeront, par conséquent, les composés :

$$Y - CH_2 - \overset{Y}{\overset{|}{C}}H - CH = CH - CH = CH_2 \qquad (D)$$

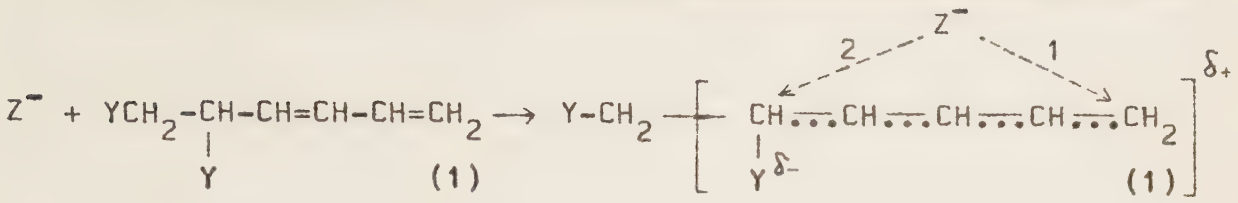
$$Y - CH_2 - CH = CH - CH = CH - CH_2\ Y \qquad (E)$$

et ce dernier en prépondérance, c'est ce que montre l'expérience.

II HEXADIENES- 1,3 TRANS DISUBSTITUES EN- 5,6 ET HEXADIENES- 2,4 TRANS-TRANS DISUBSTITUES EN 1,6

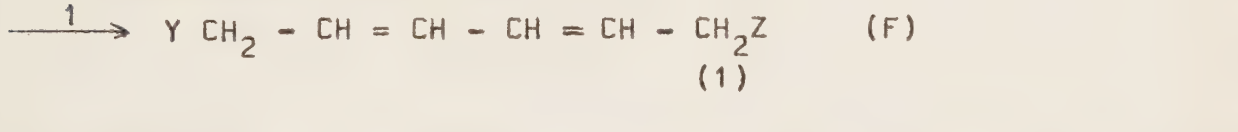
L'interprétation des réactions de substitution est, dans ces deux séries, semblable à celle donnée dans le cas qui précède. Il est inutile de reprendre en détail le raisonnement déjà décrit. Nous donnerons seulement la succession des divers états de transition à envisager lors de la substitution au groupement Y d'un autre substituant électro-négatif Z^-. Les mêmes conventions symboliques sont utilisées.

1° - <u>Série des hexadiènes- 1,3 trans disubstitués en - 5,6</u>

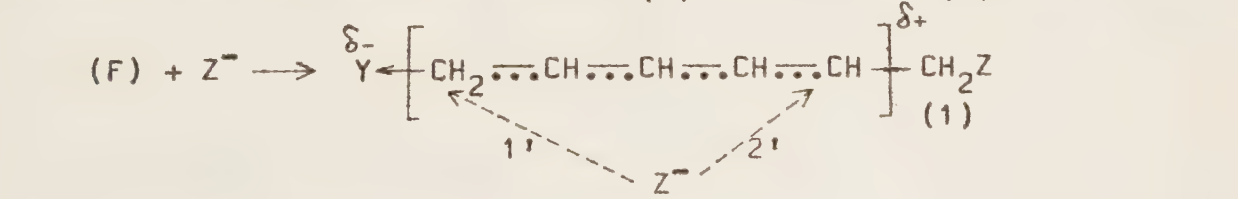


La liaison $C_{(5)}$-Y est toujours ionisée la première (page 78) en raison de la position du groupement substituant Y par rapport à la liaison éthylénique $C_{(5)} = C_{(4)}$. L'ion substituant Z^- ne pourra se fixer que sur les carbones $C_{(1)}$ (---1--->) ou $C_{(5)}$ (---2--->) seuls susceptibles de localiser la charge δ +.

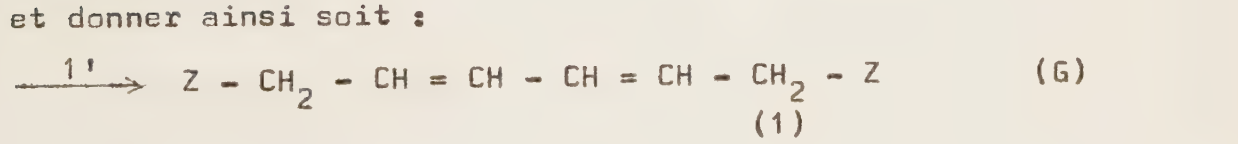
<u>Fixation de Z sur $C_{(1)}$</u> (Z^----1--->)

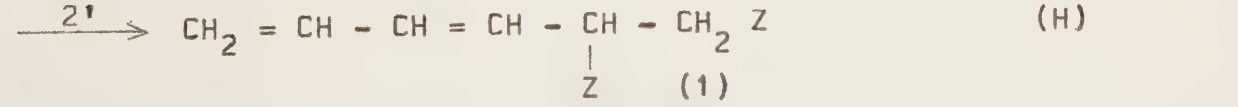


Le composé intermédiaire (F) certainement très réactif (nous n'avons jamais pu l'isoler) réagira très rapidement avec un nouvel ion Z^-. Celui-ci ne peut se fixer qu'en $C_{(6)}$ (---1'--->) ou $C_{(2)}$ (---2'--->)



et donner ainsi soit :





<u>Fixation de Z sur $C_{(5)}$</u> $(Z^- \overset{2}{\dashrightarrow})$

$$\xrightarrow{2} Y - CH_2 - \underset{\substack{| \\ Z}}{CH} - CH = CH - CH = \underset{(1)}{CH_2} \qquad (J)$$

Ce composé (J) est peu réactif, car le groupement substituant Y n'est pas mobilisé par la présence d'une double liaison de caractère allylique et effectivement, il ne sera pas sujet à transformation rapide. Nous l'avons isolé dans le cas où Y = Cl et Z^- = $CH_3\ COO^-$. S'il réagit, il ne peut donner lieu qu'à une réaction de substitution normale.

$$(J) + Z^- \longrightarrow Z - CH_2 - \underset{\substack{| \\ Z}}{CH} - CH = CH - CH = CH_2 \qquad (H)$$

2° - <u>Série des hexadiènes 2,4 trans-trans disubstitués en 1,6</u>

$$Z^- + Y\ CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{(1)}{CH_2}Y \longrightarrow \overset{\delta-}{Y} \leftarrow \left[\underset{\delta+}{CH_2} \cdots CH \cdots CH \cdots CH \cdots CH \right] \underset{(1)}{CH_2}$$

$$\overset{1}{\nwarrow} \quad Z^- \quad \overset{2}{\nearrow}$$

<u>Fixation de Z sur $C_{(6)}$</u> $(Z^- \overset{1}{\dashrightarrow})$

$$\xrightarrow{1} Z - CH_2 - CH = CH - CH = CH - CH_2{-}Y \qquad (F)$$

<u>Fixation de Z sur $C_{(2)}$</u> $(Z^- \overset{2}{\dashrightarrow})$

$$\xrightarrow{2} CH_2 = CH - CH = CH - \underset{\substack{| \\ Z}}{CH} - CH_2{-}Y \qquad (J)$$

Nous retrouvons les mêmes produits intermédiaires (F) et (J) que dans la série des hexadiènes- 1,3 disubstitués en- 5,6. La suite du raisonnement est identique dans les deux séries.

Dans le cas où Y = Cl et Z^- = CH^3COO^-, les résultats expérimentaux concordent avec l'interprétation proposée : nous avons isolé le composé intermédiaire J à côté des dérivés G et H.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

HEXADIENES DISUBSTITUES

Tous proviennent du divinylglycol I par filiations successives (voir tableau 1, page 14).

A) DIVINYLGLYCOL (I) (dihydroxy- 3,4 hexadiène- 1,5)

Le meilleur moyen d'accès à cette substance est le traitement classique de l'acroléine par le couple zinc-cuivre en milieu acétique (1, 2, 3, 65).

$$CH_2 = CH - CHO + 2\,H \xrightarrow[AcOH]{Zn-Cu} CH_2 = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH_2$$

Nous avons repris cette méthode en lui apportant quelques modifications. Le couple zinc-cuivre a été remplacé par un mélange intime de poudre de zinc (99 %) et d'acétate de cuivre (1 %). L'acide acétique est ajouté goutte à goutte, sans interruption, au mélange acroléine, eau, couple zinc-cuivre. La solution aqueuse de divinylglycol est extraite à l'éther en continu au perforateur pendant 24 heures, après saturation par du chlorure de sodium (87).

Comme l'indique Griner, le produit ainsi préparé laisse subsister, quand on le dissout dans l'eau, une opalescence blanche, révélatrice de la présence d'une impureté. Celle-ci nous paraît être du diacétoxy- 3,4 hexadiène- 1,5, résultat de l'estérification partielle du divinylglycol par l'acide acétique ; il en est inséparable par distillation mais facilement éliminable par entraînement à la vapeur d'eau.

Le divinylglycol purifié présente les constantes suivantes :

$$E_{20} = 103,5 - 105° \quad ; \quad d_4^{20} = 1,006 \quad ; \quad n_D^{20} = 1,4785$$

Spectre infra-rouge et Raman, (cf. page 107)

Son acétylation par l'anhydride acétique, en présence d'une goutte d'acide sulfurique n'offre aucune difficulté.

Le diacétoxy-3,4 hexadiène- 1,5 a les constantes ci-après :

E_{16} = 103,5 - 104,5° ; d_4^{24} = 1,0258 ; n_D^{24} = 1,4496

Spectre infra-rouge et Raman, (cf. page 112)

B) HALOGENATION DU DIVINYLGLYCOL

1° - Dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (II) et dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (III)

Ces dichlorures se forment toujours simultanément. L'agent de chloration nous ayant donné les meilleurs résultats est le pentachlorure de phosphore fraîchement préparé dans le ballon même où s'effectue la réaction.

Dans un ballon à trois tubulures de 2000 cc, muni d'un agitateur rotatif étanche, d'une ampoule à brôme et d'un réfrigérant ascendant relié à un flacon absorbeur par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium, on disperse 410 g. de pentachlorure de phosphore dans 200 cc d'éther séché sur sodium. En agitant, on ajoute goutte à goutte 100 g. de divinylglycol en solution dans 200 cc. d'éther anhydre ; pendant toute l'addition, il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique gazeux, cependant qu'on observe simultanément la disparition du solide. La chaleur produite par la réaction provoque l'ébullition du solvant ; en réglant la vitesse d'introduction du glycol on maintient un reflux régulier d'éther au réfrigérant ascendant.

Après repos d'une nuit, on coule alors doucement la solution éthérée sur environ trois kilogrammes de glace pilée ; une couche organique se sépare qu'on joint aux extraits éthérés de la couche aqueuse. Ces extraits sont lavés à l'eau, puis avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et une nouvelle fois à l'eau avant d'être séchés sur chlorure de calcium.

Après élimination du solvant, une distillation rapide sépare le mélange des dichlorures d'un résidu charbonneux. Trois rectifications successives permettent d'isoler les deux dichloro hexadiènes.

Dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (III)

E_{16} = 67-68,5° ; d_4^{19} = 1,1170 ; n_D^{19} = 1,5134

R.M. calc. 40,68 pour 38,70 th. ; exaltation $\mathcal{E}$ = 1,98

Dosage de chlore : (subst. : 0,1327 g ; ClAg : 0,2450 g)

Cl % = tr. 45,69 ; th. 46,95

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 108)

Dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (II)

F = 28,5 - 29° ; E_{11} = 95-96° ; d_4^{24} = 1,1453 ; n_D^{24} = 1,5432 (surfondu)

R.M. calc. 41,57 pour 38,70 th ; exaltation $\mathcal{E}$ = 2,87

Dosage de chlore : (subst.:0,2173 g, ClAg : 0,4135 g)

Cl % = tr. 47,07 ; th. 46,95

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 107)

Le rendement total de l'opération est de 46 % soit 15 % en dichlorure III et 31 % en dichlorure II.

Liquide incolore lorsqu'il est fraîchement distillé, le dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans devient très rapidement jaunâtre. A 0° et à l'abri de la lumière on peut cependant le conserver plusieurs semaines sans qu'il se décompose notablement ; toutefois sa couleur tend alors vers le brun-jaunâtre et il est utile de le redistiller avant l'emploi. Lorsqu'il est pur, le dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans, malgré son bas point de fusion, reste nettement solide à la température du laboratoire. A l'obscurité et au réfrigérateur il se conserve plusieurs mois, mais d'incolore, devient brun jaunâtre et se liquéfie partiellement. Il est facilement purifié par distillation, sans perte importante. Ce composé montre des propriétés vésicantes et il faut, pendant sa préparation, (en particulier lors des extractions à l'éther) prendre soin d'éviter son contact avec la peau.

Chacun des dichloro hexadiènes, en solution dans le tétrachlorure de carbone, fixe le brôme et conduit à un dibromo dichloro hexène, recristallisable dans le tétrachlorure de carbone.

Dibromure de (II) : $C^6 H^8 Br_2 Cl_2$ F = 90,5 - 91,5°

Dosage d'halogènes : (Subst. : 0,2615 g)
Poids ClAg + BrAg = tr. 0,4337 g ; th. 0,4426 g.

Dibromure de (III) : $C_6H_8 Br_2 Cl_2$ F = 73-74°

Dosage d'halogènes : (subst. : 0,1923 g)
Poids ClAg + BrAg = tr. 0,4168 ; th. 0,4119 g

2° Dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (IV) et dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (V)

Ces deux composés se forment simultanément. L'agent de bromation est le tribromure de phosphore. Le mode opératoire est analogue à celui adopté pour la préparation des dichloro hexadiènes. On met en réaction 165 g (léger excès) de tribromure de phosphore pour 100 g. de divinylglycol.

Après avoir distillé l'éther, la phase organique contenant les deux dibromures est refroidie dans un mélange réfrigérant glace-sel ; la majeure partie du dibromure- 1,6 cristallise. On filtre sur verre fritté et lave les cristaux avec une petite quantité d'éther de pétrole préalablement refroidi ; l'éther de pétrole de lavage est joint au filtrat.

Celui-ci est additionné de 100 cc d'éther de pétrole et maintenu au mélange réfrigérant ce qui provoque la précipitation d'une petite quantité supplémentaire de dibromure- 1,6 lequel, après filtration et lavage, est joint à la portion précédemment isolée.

On chasse l'éther de pétrole du filtrat puis élimine les dernières traces de solvant sous vide, avant de procéder à une distillation rapide qui sépare les bromures d'un résidu goudronneux indistillable. Une première rectification, sous un vide de 1mm de mercure, avec une colonne Crismer, permet d'isoler deux fractions principales

a) E_1 = 58-63°5 (12 g)

d_4^{17} = 1,5777 n_D^{17} = 1,5391

b) E_1 = 87-96° (19 g) (dibromure- 1,6 impur)

Un deuxième tour sur la première fraction sépare, sous 12 mm de Hg :

a') E_{12} = 46-86° (1,5 g)

a'') E_{12} = 86-91° (6 g)

a''') un résidu de dibromure- 1,6 impur (4,5 g)

La fraction a'' est en majeure partie constituée de dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 trans.

d_4^{19} = 1,5644 ; n_D^{19} = 1,5312

R.M. calc. 48,17 pour 44,50 th. ; exaltation ε = 3,67

Dosage de brôme (subst. : 0,3302 g ; BrAg : 0,4658 g)

Br % = tr. 60,1 ; th. 66,64

Spectre infra-rouge (cf. page 109)

Un nouveau tour de rectification ne réduit pas l'intervalle de distillation de l'échantillon mais conduit, par contre, à un nouveau résidu de dibromure- 1,6, formé par isomérisation.

Le dibromo- 5,6 hexadiène- 1,3 est très instable. Il s'altère vite même si on le maintient à 0° et à l'obscurité.

Toutes les portions cristallisées obtenues au cours des opérations précédentes sont jointes après essorage éventuel et reprises deux fois dans un solvant mixte : éther de pétrole (2/3), benzène (1/3). On isole ainsi à partir de 68 g. de substance brute, 39 g. de dibromo- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans. F = 85,5-86,5° (2,3).

Spectre infra-rouge (cf. page 108)

Le rendement de la bromation du divinylglycol est médiocre : il atteint 18 % en dibromure- 1,6 et 3 % en dibromure- 5,6.

C) ACETYLATION DES DICHLORO-HEXADIENES

1° - Acétylation du dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (II)

En raison de la très grande polymérisabilité des produits obtenus, nous avons toujours opéré sous atmosphère d'azote et en présence d'une petite quantité d'hydroquinone (0,1 % environ). A ces précautions près le mode opératoire est celui, classique, qui utilise comme agent acétylant l'acétate de sodium en milieu acétique.

60 g. de dichlorure- 1,6 sont ajoutés à un mélange de 100 g d'acétate de sodium fondu et 300 cc d'acide acétique cristallisable. En agitant constamment, on chauffe pendant 8 heures à 85-90°. On observe une abondante précipitation de chlorure de sodium et le brunissement assez intense de la solution.

Après refroidissement on verse le mélange dans un litre d'eau glacée et procède aux opérations usuelles de décantation, lavages et rectification.

Une première distillation, sous un vide de 1 mm de mercure environ et sous atmosphère d'azote, sépare un résidu goudronneux. Quatre tours successifs de rectifications avec une colonne Crismer, sous atmosphère d'azote et sur hydroquinone, permettent alors d'isoler trois composés :

a) du chloro-6 acétoxy-5 hexadiène- 1,3 trans (VI)

$E_{1} = 70\text{-}71°$; $E_{11,5} = 96\text{-}97,5°$; $d_4^{24} = 1,0737$; $n_D^{24} = 1,4824$

R.M. calc. 46,38 pour 44,73 th. ; exaltation $\varepsilon = 1,65$

Dosage de chlore : (subst.:0,1995 g ; ClAg : 0,1608 g)

Cl % = tr. 19,94 ; th. 20,30

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 109)

Liquide incolore, d'odeur agréable (herbacée), il est très rapidement polymérisable. En quelques jours, on obtient un liquide visqueux qui se transforme lentement en une résine transparente, incolore ou légèrement jaunâtre.

b) <u>du diacétoxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans</u> (VII)

E_1 = 96-97° ; E_{13} = 122-123° ; d_4^{24} = 1,0412 ; n_D^{24} = 1,4733 (*)

R.M. calc. 53,38 pour 50,76 th. ; exaltation $\mathcal{E}$ = 2,62
Saponification (subst.: 0,2150 g ; NaOH $N/_{10}$ = 21,85 cc) :
PM. tr.: 196,8 ; th. 198

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 109)

Liquide incolore, d'odeur herbacée, il se polymérise assez rapidement en une masse solide, transparente, incolore ou légèrement jaunâtre.

c) <u>du diacétoxy- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans</u> (VIII)

E_1 = 117-118° ; F = 26,5-27° ; d_4^{25} = 1,0638 ; n_D^{25} = 1,4823 (surfondu) (**)

R.M. calc. 53,09 pour 50,76 th. ; exaltation $\mathcal{E}$ = 2,33
Saponification : (subst.: 0,2131 g ; NaOH $N/_{10}$ = 21,50 cc) :
P.M. tr. : 198,3 ; th. 198

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 110)

Le rendement de l'acétylation est de 35 % soit 7 % en chloro 6 acétoxy 5 hexadiène- 1,3 trans ; 12 % en diacétoxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans ; 16 % en diacétoxy- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans.

(*) C. Prévost (3) indique pour un composé partiellement polymérisé qu'il a isolé, en acétylant le dibromo 1,6 hexadiène- 2,4, mais non identifié :

E_{12} = 129-131° ; d_4^{21} = 1,0700 ; n_D^{21} = 1,4760

(**) Ces constantes sont un peu différentes de celles citées par C. Prévost (3) E_{12} = 155° ; F = 25° ; d_4^{21} = 1,0762 ; n_d^{21} : 1,4850

Nous pensons notre produit plus pur que le sien.

2° - Acétylation du dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (III)

La réaction menée dans les mêmes conditions que pour le dichlorure- 1,6 fournit des résultats qualitatifs identiques. Les acétates isolés, identifiés par leurs spectres Raman et infra-rouge, possèdent des constantes physiques très voisines de celles citées ci-dessus.

Le rendement de l'acétylation est seulement de 21 %, soit 7 % en chloro-6 acétoxy-5 hexadiène- 1,3 trans, 10 % en diacétoxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans et 4 % en diacétoxy- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans.

D) ETHOXYLATION DU DICHLORO- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (II)

De la même façon qu'il réagit sur le dibromure (IV) (1,2,3) l'éthylate de sodium donne avec le dichlorure (II) le diéthoxy- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (IX).

$E_{13,5}$ = 106-106,5° ; d_4^{21} = 0,8830 ; n_D^{21} = 1,4715

R.M. calc. 53,86 pour 50,74 th. ; exaltation ε = 3,12

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 110)

Il se forme simultanément, en petites quantités, un produit volatil qui se polymérise spontanément à l'air, d'un point d'ébullition voisin de celui de l'éthanol. Nous n'avons, pour cette raison, jamais réussi à l'isoler de sa solution alcoolique. C'est toujours le polymère qui apparaît quand on étend d'eau cette dernière. Il se présente alors sous forme de minces pellicules blanches, souples, exemptes d'halogène, flottant à la surface de la phase aqueuse. Sec, ce solide brûle très vivement mais explose difficilement aux chocs ; ce qui nous le fait considérer comme un polymère de l'hexadiène- 1,3 yne-5 (cf. page 101) plutôt que du divinylacétylène (hexadiène- 1,5 yne-3).

E) SAPONIFICATION DES DIACETOXY HEXADIENES

Nous avons saponifié par la soude nos diacétoxy hexadiènes, afin de nous procurer les glycols correspondants dont l'un avait seul été décrit.

1°) La saponification sodique du diacétoxy hexadiène (VIII) est le mode classique de production du dihydroxy- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (X). Nous avons, comme nos prédécesseurs, obtenu ce glycol fondant à 106-106°5 (2,3).

Spectre infra-rouge (cf. page 111)

2°) La saponification sodique du diacétoxy-hexadiène (VII) nous a permis de son côté d'atteindre le dihydroxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans (XI).

$E_{0,4}$ = 89-90° ; d_4^{24} = 1,0208 ; n_D^{24} = 1,5100

R.M. calc. 33,40 pour 32,02 th. ; exaltation ε = 1,38

Spectres infra-rouge et Raman (cf. page 111)

Liquide incolore, très visqueux, soluble dans l'eau, il est extrêmement polymérisable. On ne peut, même à 0° et à l'obscurité, le conserver plus de 48 heures sans observer une augmentation intense de sa viscosité ; la polymérisation se poursuit jusqu'à obtention d'une masse solide dure, incolore, transparente ou opalescente et littéralement soudée au verre au point de ne pouvoir en être séparée par aucun moyen.

Par suite de cette grande altérabilité, le rendement de la saponification reste très mauvais, même si l'on opère sous atmosphère d'azote et en présence d'hydroquinone. La difficulté de l'opération s'accroît encore du fait que deux tours de rectification sont nécessaires pour isoler le glycol, dont la matière première (le diacétate 5,6) est elle-même un produit peu accessible. Nous n'avons jamais pu mettre en oeuvre plus de 8,8 g de diacétoxy- 5,6 hexadiène- 1,3 trans qui nous ont conduit finalement à 1,5 g de glycol (rendement 30 %).

F) REACTIONS DE DESHALOGENATION

1° - Hexadiène- 1,3 yne-5 trans (XIII)

Les alcoolates de sodium réagissent sur le dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans : deux molécules d'acide chlorhydrique s'éliminent ; une liaison acétylénique prend naissance.

En utilisant de l'éthylate de sodium en solution dans l'éthanol, il est très difficile d'isoler l'hexadiène yne formé : (E_{760} = 83,4° (88)), hors du solvant qui bout sensiblement à la même température. Utiliser l'isoamylate de sodium, en solution dans l'alcool isoamylique, nous a paru offrir à ce point de vue un avantage certain. Malgré cela, nous n'avons jamais obtenu l'hexadiène-1,3 yne-5 exempt de solvant.

4 g de sodium ayant été traités par 400 cc d'alcool isoamylique, on introduit dans ce réactif, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote et en agitant, 15 g de dichloro- 5,6 hexadiène- 1,3 trans. La température est maintenue entre 40 et 50° ; il se forme un abondant précipité de chlorure de sodium. On laisse en contact pendant une heure ; la solution alcoolique qui a pris une teinte brun rouge est séparée ; elle possède très nettement l'odeur caractéristique des carbures acétyléniques. En la distillant directement à la colonne à bande tournante, il est possible d'en retirer 0,8 g d'une fraction de tête bouillant entre 81 et 83° sous la pression atmosphérique.

Cette quantité est trop faible pour pouvoir être davantage purifiée mais il est aisé d'y déceler la présence d'un carbure acétylénique vrai, par la réaction positive qu'il donne avec le réactif au chlorure cuivreux.

La polarographie et la spectographie infra-rouge nous ont permis d'identifier ce carbure. Le polarogramme (figures 16 et 17, page 103) présente deux vagues :

1ère vague : $E_{1/2} = -1,96$ V/E.C.S.

2ème vague : $E_{1/2} = -2,22$ V/E.C.S.

La deuxième vague est identique à celle observée dans le polarogramme de l'hexatriène (cf. page 72), elle nous indique que le terme de la réduction correspondant à la première vague est l'hexatriène 1, 3, 5. Le composé étudié, n'étant pas halogéné, ne peut être que l'hexadiène-1,3, yne-5 ou l'hexadiène- 1,5 yne-3 (divinylacétylène), tous deux polarographiquement réductibles en hexatriène.

Polarogrammes de l'Hexadiene-1,3 yne-5 trans

Concentration : $0,5 \times 10^{-3}$ M environ.

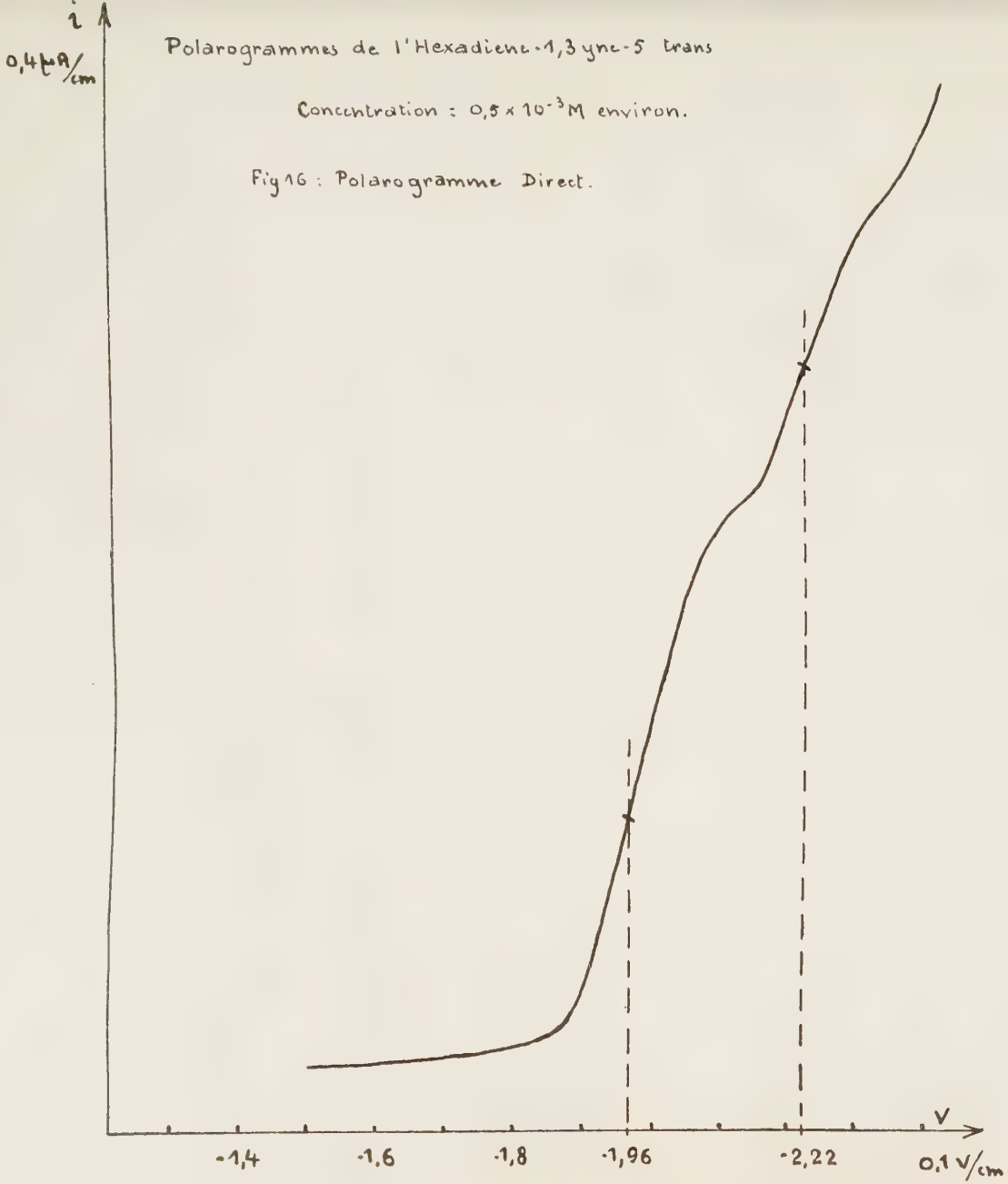


Fig 16 : Polarogramme Direct.

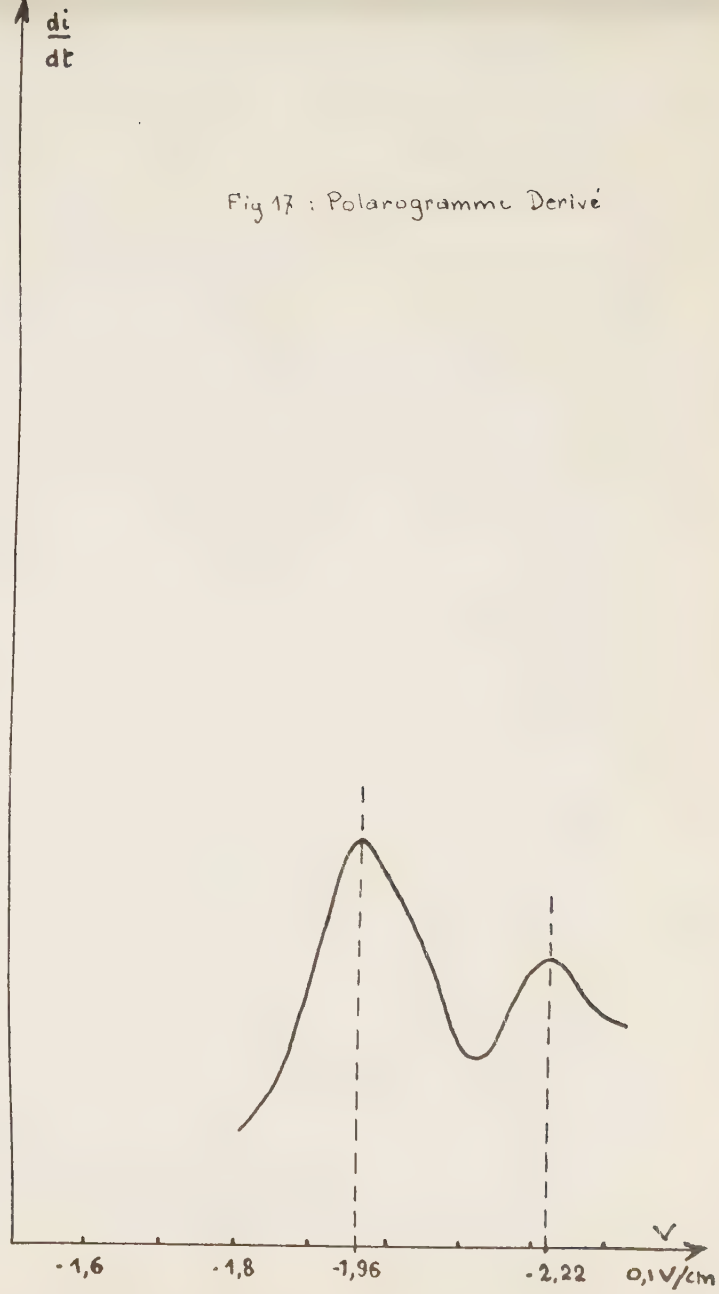


Fig 17 : Polarogramme Derivé

Si on note :

a) que le composé étudié précipite avec le chlorure cuivreux ammoniacal

b) que son spectre infra-rouge (cf. page 112) présente les raies :

ν de $\equiv C - H$ 3289 cm^{-1} (89)

ν de $- C \equiv C-$ 2092 cm^{-1} (89)

ainsi que celles (1639, 1610, 998, 942, 908 cm^{-1}) que nous avons jugé appartenir au groupement $CH_2 = CH - CH = CH-$ trans (cf. tableau 9, page 38),

nous pouvons conclure que ce composé est de l'hexadiène- 1,3 yne-5 trans.

Le spectre ultra-violet, déterminé en solution dans l'hexane normal, montre trois maxima d'absorption :

$\lambda 1$ max = 248 mμ , $\lambda 2$ max = 258 mμ , $\lambda 3$ max = 268 mμ

Ce composé a été isolé à plusieurs reprises par divers auteurs, dans les produits de polymérisation de l'acétylène, à côté du divinylacétylène. Nous avons constaté qu'il se polymérise en quelques heures.

2° - <u>Hexatriène 1, 3, 5 trans</u> (XII)

En milieu alcoolique, le zinc élimine les deux atomes d'halogène du dichloro- 1,6 hexadiène- 2,4 trans-trans (II) pour conduire à l'hexatriène-1, 3, 5 trans : réaction déjà observée à partir du dibromure correspondant (2).

Nous avons repris cette préparation comme moyen d'accès à l'hexatriène dont nous désirions étudier la réduction polarographique.

Le mode opératoire suivi est semblable à celui décrit dans la littérature pour le composé dibromé ; il est avantageux de remplacer l'alcool éthylique par l'alcool isoamylique, ce qui permet d'obtenir un produit d'une plus grande pureté.

On dissout 19 g de dichlorure dans 400 cc d'alcool iso-amylique et la solution, agitée mécaniquement est chauffée jusqu'à 40-50 °. Sous atmosphère d'azote, on ajoute par petites quantités, 20 g de zinc en poudre en surveillant la température qui ne doit pas dépasser 50°. L'addition terminée, on maintient, toujours sous atmosphère d'azote, le chauffage et l'agitation pendant une heure. Sans filtrer le chlorure de zinc formé et le zinc en excès, on distille directement le mélange à la colonne à bande tournante. On isole avec un rendement de 29 % (2,9 g.) l'hexatriène-1, 3, 5 trans.

$$E_{730} = 79,5 - 80° \quad ; \quad d_4^{24} = 0,7344 \quad ; \quad n_D^{24} = 1,5076$$

Ces constantes et notre spectre infra-rouge correspondent parfaitement aux données de la littérature (49,91):

$$E : 79,5-80° \quad ; \quad F = -11,7° \quad ; \quad d_4^{22} = 0,7338 \; ; \; n_D^{28} = 1,5035$$

CHAPITRE DEUXIEME

MESURES PHYSICO-CHIMIQUES - MODES OPERATOIRES

A) SPECTRES INFRA-ROUGE ET RAMAN

Les spectres infra-rouge ont été réalisés avec un spectographe IR 5 Beckmann. Nous avons toujours utilisé une cellule à fenêtre de chlorure de sodium d'épaisseur utile égale à $1/_{10}$ de mm. Pour chaque composé, nous avons établi le spectre de la substance pure (composés liquides seulement) et ceux de ses solutions à environ 10 %, 1 % et éventuellement 0,1 % dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone (*). Pour chaque bande spectrale, nous indiquons le nombre d'onde (cm^{-1}) du maximum d'absorption et nous symbolisons son intensité par :

T.F. (très forte) ; F. (forte) ; M. (moyenne) ;
f. (faible) ; t.f. (très faible) ou i (point d'inflexion)

Pour chaque spectre Raman nous indiquons : le temps de pose (T), le volume du tube (V), la marque de la plaque photographique utilisée, le nombre d'onde (cm^{-1}) de chaque raie de diffusion et son coefficient relatif d'intensité, déterminé au densitomètre enregistreur à cellule photo-électrique ; on a attribué arbitrairement le coefficient 10 à la raie >C=C< (voisine de 1650 cm^{-1}).

(*) Les diols sont très peu solubles dans ces solvants ; leurs spectres ont été réalisés en couche mince ou par la technique des pastilles de bromure de potassium. Nous devons ces mesures aux Etablissements Michelin, auxquels nous exprimons toute notre gratitude ; que M.M. Colombier veuille bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour les utiles conseils, qu'il nous a toujours si aimablement prodigués.

DIHYDROXY- 3,4 HEXADIENE- 1,5 (I) $CH_2=CH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH_2$

Spectres infra-rouge

3546 (i) * - 3356 (T.F.) - 3049 (f.) - 2950 (f.) - 2857 (M.) - 1969 (f.) - 1848 (M.) - 1721 (M.) - 1637 (M.) - 1416 (T.F.) - 1239 (f.) - 1114 (M.) - 1028 (M.) - 988 (T.F.) - 925 (T.F.) - 847 (M.)

* en solution diluée (cf. page 22)

Spectre Raman

T = 24 h. V = 20 cm^3 Superfulgur

3093 (1) - 3084 (1) - 3022 (2) - 3015 (2) - 2990 (1) - 2904 (1) - 2885 (1) - 2876 (1) - 1648 (10) - 1590 (2)* - 1543 (1)* - 1492 (1) - 1420 (6) - 1292 (10) - 1195 (1) - 1146 (2) - 1125 (1) - 1035 (4) - 993 (6) - 932 (5) - 846 (3) - 807 (1) - 773 (1) - 737 (1) - 715 (1) - 698 (1) - 664 (2) - 651 (1) - 624 (1) - 619 (1) - 569 (1) - 514 (1) - 509 (1) - 422 (1) - 394 (2) - 382 (2) - 354 (1) - 313 (2) - 300 (2) -

* Raie satellite de 1648 (10)

DICHLORO- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (II) $\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$

Spectre infra-rouge

3021 (F.) - 2941 (F.) - 2849 (f.) - 2695 (f.) - 2381 (t.f.) - 2315 (f.) - 2227 (t.f.) - 2128 (t.f.) - 1996 (t.f.) - 1887 (f.) - 1838 (M.) - 1736 (M.) - 1692 (t.f.) - 1658 (f.) - 1616 (M.) - 1435 (F.) - 1370 (t.f.) - 1332 (f.) - 1266 (T.F.) - 1248 (f.) - 1233 (T.F.) - 1168 (f.) - 1143 (F.) - 1130 (i) - 1078 (t.f.) - 1054 (F.) - 982 (T.F.) - 944 (f.) - 911 (M.) - 843 (f.) - 794 (M.) - 754 (f.) - 670 (F.).

Spectre Raman

T : 5 h. V = 10 cm^3 Superfulgur

3126 (1) - 3050 (1) - 3005 (1) - 2961 (1) - 2930 (1) - 1704 (3) -

1660 (10) - 1602 (5) * - 1556 (3) * - 1508 (1) - 1470 (3) - 1460 (2) - 1342 (2) - 1301 (5) - 1254 (7) - 1230 (4) - 1194 (9) - 1134 (4) - 1092 (4) - 1060 (1) - 1023 (1) - 993 (1) - 976 (1) - 903 (3) - 857 (4) - 806 (1) - 788 (1) - 756 (1) - 683 (4) - 670 (4) - 589 (1) - 508 (2) - 485 (1) - 474 (1) - 455 (1) - 439 (1) - 417 (1) - 390 (1) - 382 (1) - 372 (1) - 349 (1) - 301 (3) - 294 (3) - 218 (1).

* Raie satellite de 1660 (10)

DICHLORO- 5,6 HEXADIENE- 1,3 TRANS (III) $CH_2=CH-CH=CH-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$

Spectre infra-rouge

3058 (f.) - 3003 (t.f.) - 2941 (F.) - 2695 (t.f.) - 2439 (t.f.) - 2294 (t.f.) - 1934 (t.f.) - 1818 (M.) - 1724 (t.f.) - 1675 (f.) - 1637 (M.) - 1597 (F.) - 1437 (F.) - 1427 (f.) - 1368 (t.f.) - 1335 (M.) - 1321 (t.f.) - 1277 (M.) - 1220 (M.) - 1176 (F.) - 1135 (f.) - 1110 (M.) - 1024 (t.f.) - 997 (T.F.) - 961 (t.f.) - 911 (T.F.) - 881 (t.f.) - 847 (F.) - 781 (t.f.) - 752 (T.F.) - 698 (T.F.)

Spectre Raman

T = 24 h. V = 10 cm^3 Superfulgur

3131 (1) - 3096 (1) - 3048 (1) - 3008 (1) - 2964 (1) - 2878 (1) - 1655 (10) - 1598 (5) ** - 1555 (3) ** - 1421 (6) - 1341 (2) - 1293 (9) - 1259 (3) - 1237 (4) - 1208 (10) - 1183 (8) - 1179 (8) - 1153 (6) - 1116 (6) - 1097 (3) - 1073 (2) - 1028 (2) - 1004 (1) - 976 (1) - 945 (3) - 917 (7) - 882 (1) - 854 (7) - 823 (1) - 793 (1) - 759 (12) - 707 (9) - 670 (7) - 637 (6) - 584 (3) - 568 (3) - 535 (2) - 474 (2) - 348 (5) - 285 (7).

** Raie satellite de 1655 (10)

DIBROMO- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (IV) $\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}$

Spectre infra-rouge

3012 (F.) - 2941 (M.) - 2611 (t.f.) - 1852 (t.f.) - 1718 (t.f.) - 1650 (t.f.) - 1608 (M.) - 1422 (F.) - 1323 (t.f.) - 1300 (f.) - 1250 (F.) - 1193 (T.F.) - 1114 (F.) - 1060 (i) - 1044 (F.) - 982 (T.F.) - 962 (i) - 941 (i) - 885 (i) - 877 (f.) - 792 (M.).

DIBROMO- 5,6 HEXADIENE- 1,3 TRANS (V) $CH_2=CH-CH=CH-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$

Spectre infra-rouge *

1603 (M.) - 998 (F.) - 946 (t.f.) - 913 (F.)

* Le spectre infra-rouge a été déterminé sur la fraction E_{12} = 86-91° (cf. page 97). Seules les bandes attribuées sûrement au dibromure (V) sont indiquées.

CHLORO-6, ACETOXY-5 HEXADIENE 1,3 TRANS (VI) $CH_2=CH-CH=CH-\underset{AcO}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}$

Spectre infra-rouge

3448 (M.) - 3058 (f.) - 2994 (t.f.) - 2941 (F.) - 2849 (i) - 2653 (t.f.) - 2427 (f.) - 2288 (t.f.) - 2232 (t.f.) - 2141 (f.) - 1818 (f.) - 1742 (T.F.) - 1639 (t.f.) - 1603 (M.) - 1439 (i) - 1427 (F.) - 1366 (F.) - 1222 (T.F.) - 1195 (i) - 1163 (t.f.) - 1138 (t.f.) - 1120 (i) - 1096 (i) - 1083 (i) - 1066 (f.) - 1020 (F.) - 1001 (T.F.) - 941 (M.) - 935 (M.) - 910 (T.F.) - 847 (F.) - 752 (F.).

Spectre Raman

T = 24 h. V = 6 cm^3 Superfulgur

3101 (1) - 3014 (1) - 2957 (1) - 2937 (1) - 1743 (2) - 1658 (10) - 1603 (5) * - 1556 (3) * - 1423 (4) - 1344 (2) - 1293 (6) - 1255 (6) - 1244 (6) - 1191 (8) - 1171 (6) - 1134 (2) - 1092 (2) - 1023 (1) - 992 (1) - 912 (2) - 856 (3) - 826 (1) - 782 (1) - 754 (3) - 675 (7) - 305 (2) - 296 (2).

* Raie satellite de 1658 (10)

DIACETOXY- 5,6 HEXADIENE-1,3 TRANS (VII) $CH_2=CH-CH=CH-\underset{AcO}{\underset{|}{CH}}-\underset{OAc}{\underset{|}{CH_2}}$

Spectre infra-rouge

3466 (F.) - 3067 (f.) - 2994 (i) - 2933 (F.) - 2865 (t.f.) - 2445 (f.) - 1818 (i) - 1742 (T.F.) - 1730 (i) - 1653 (t.f.) - 1603 (M.) - 1439 (i) -

1429 (f.) - 1366 (F.) - 1239 (i) - 1220 (T.F.) - 1172 (i) - 1115 (t.f.) - 1073 (i) - 1037 (T.F.) - 1003 (T.F.) - 943 (F.) - 937 (i) - 901 (T.F.) - 871 (f.).

Spectre Raman

T = 24 h V = 2 cm^3 Superfulgur

3126 (1) - 3050 (2) - 3004 (2) - 2985 (1) - 2944 (3) - 2916 (1) - 2876 (2) - 1753 (2) - 1745 (2) - 1658 (10) - 1605 (5) * - 1561 (2) * - 1423 (3) - 1391 (1) - 1370 (1) - 1295 (5) - 1237 (4) - 1176 (6) - 1132 (1) - 1077 (1) - 1031 (1) - 1025 (1) - 975 (1) - 945 (1) - 917 (2) - 907 (2) - 865 (3) - 849 (2) - 782 (1) - 750 (1) - 678 (4) - 645 (3) - 595 (1) - 302 (1).

* Raie satellite de 1658 (10)

DIACETOXY- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (VIII) $CH_2(OAc)-CH=CH-CH=CH-CH_2(OAc)$

Spectre infra-rouge

3436 (M.) - 3003 (f.) - 2915 (F.) - 2857 (t.f.) - 2703 (t.f.) - 2571 (t.f.) - 2439 (f.) - 2188 (t.f.) - 2123 (f.) - 2041 (f.) - 1908 (i) - 1845 (i) - 1733 (T.F.) - 1692 (i) - 1661 (t.f.) - 1626 (t.f.) - 1435 (F.) - 1372 (T.F.) - 1357 (F.) - 1229 (T.F.) - 1086 (i) - 1068 (f.) - 1022 (F.) - 988 (T.F.) - 952 (f.) - 891 (M.) - 831 (M.) - 757 (f.).

Spectre Raman

T = 19 h. V = 6 cm^3 Superfulgur

3046 (1) - 2942 (1) - 1739 (4) - 1667 (10) - 1611 (6) * - 1567 (3) * - 1456 (3) - 1445 (3) - 1393 (3) - 1373 (3) - 1299 (6) - 1265 (5) - 1242 (6) - 1168 (8) - 1114 (2) - 1028 (4) - 991 (2) - 963 (4) - 904 (3) - 899 (3) - 837 (1) - 647 (4).

* Raie satellite de 1667 (10)

DIETHOXY- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (IX) $CH_2(OEt)-CH=CH-CH=CH-CH_2(OEt)$

Spectre infra-rouge

2941 (f.) - 2899 (t.f.) - 2833 (T.F.) - 2591 (t.f.) - 2404 (t.f.) - 2237 (t.f.) - 2088 (t.f.) - 1961 (f.) - 1923 (i) - 1818 (f.) - 1757 (i) - 1706 (i) - 1689 (t.f.) - 1658 (f.) - 1618 (M.) - 1481 (t.f.) 1449 (i) -

1439 (M.) - 1366 (T.F.) - 1344 (T.F.) - 1311 (t.f.) - 1294 (M.) - 1264 (M.) - 1206 (F.) - 1172 (i) - 1155 (i) - 1096 (T.F.) - 1064 (t.f.) - 985 (T.F.) - 941 (t.f.) - 883 (M.) - 847 (f.) - 831 (f.) - 813 (t.f.) - 799 (t.f.).

Spectre Raman

T = 28 h. V = 8 cm^3 Superfulgur

3127 (1) - 3061 (1) - 3045 (1) - 2979 (1) - 2930 (1) - 2866 (1) - 1736 (1) - 1665 (10) - 1607 (4) * - 1564 (2) * - 1486 (2) - 1460 (4) - 1401 (1) - 1378 (1) - 1360 (1) - 1289 (4) - 1237 (4) - 1163 (7) - 1134 (3) - 1106 (4) - 1012 (2) - 971 (2) - 888 (3) - 863 (3) - 841 (3) - 564 (1) - 550 (1) - 490 (1) - 465 (1) - 397 (1).

* Raie satellite de 1665 (10)

DIHYDROXY- 1,6 HEXADIENE- 2,4 TRANS-TRANS (X) (*) $CH_2(OH)-CH=CH-CH=CH-CH_2(OH)$

Spectre infra-rouge

3322 (T.F.) - 2994 (t.f.) - 2899 (f.) - 2849 (f.) - 2381 (t.f.) - 1984 (t.f.) - 1838 (t.f.) - 1727 (t.f.) - 1661 (i) - 1618 (M.) - 1477 (i) - 1441 (F.) - 1385 (F.) - 1348 (M.) - 1299 (t.f.) - 1250 (F.) - 1198 (t.f.) - 1186 (M.) - 1070 (T.F.) - 1020 (M.) - 1000 (f.) ** - 984 (T.F.) - 957 (M.) - 785 (M.) - 722 (F.).

* Spectre effectué en couche mince obtenue par fusion de la substance et par le procédé aux pastilles de bromure de potassium.

** apparaît seulement dans le spectre fait sur la substance pastillée avec KBr

DIHYDROXY- 5,6 HEXADIENE- 1,3 TRANS (XI) $CH_2=CH-CH=CH-CH(OH)-CH_2(OH)$

Spectre infra-rouge

3448 (i) - 3311 (T.F.) - 2915 (M.) - 2857 (M.) - 2083 (t.f.) - 1949 (t.f.) - 1812 (M.) - 1721 (f.) - 1645 (t.f.) - 1603 (F.) - 1414 (M.) - 1325 (f.) - 1168 (f.) - 1110 (t.f.) - 1066 (T.F.) - 1026 (i) - 1002 (T.F.) - 952 (F.) - 905 (T.F.) - 871 (M.) - 847 (t.f.) - 833 (f.).

Spectre Raman

T = 24 h. V = 2 cm^3 Kodak 0 à 0

3124 (6) - 3096 (2) - 3046 (8) - 3001 (4) - 2873 (3) - 1653 (10) - 1601 (4) * - 1549 (2) * - 1488 (1) - 1451 (1) - 1416 (5) - 1284 (6) - 1226 (4) - 1164 (6) - 1114 (2) - 1070 (2) - 1023 (2) - 903 (2) - 874 (2) - 845 (2) - 513 (1).

* Raie satellite de 1653 (10)

HEXADIENE- 1,3 yne-5 TRANS (XIII) $CH_2=CH-CH=CH-CH\equiv CH_2$

Spectre infra-rouge

3289 (M.) - 3058 (t.f.) - 3003 (t.f.) - 2907 (M.) - 2092 (f.) - 1812 (M.) - 1721 (M.) - 1639 (t.f.) - 1608 (F.) - 1570 (t.f.) - 1215 (F.) - 1152 (f.) - 1106 (t.f.) - 1040 (t.f.) - 998 (T.F.) - 942 (F.) - 908 (T.F.) - 870 (T.F.) - 756 (f.) - 716 (f.).

DIACETOXY- 3,4 HEXADIENE- 1,5 (XIV) $CH_2=CH-CH-CH-CH=CH_2$

AcO OAc

Spectre infra-rouge

3021 (f.) - 2165 (t.f.) - 1742 (F.) - 1647 (M.) - 1534 (f.) - 1429 (M.) - 1376 (M.) - 1232 (F.) - 1133 (t.f.) - 1106 (f.) - 1054 (t.f.) - 1028 (T.F.) - 987 (T.F.) - 944 (T.F.) - 883 (t.f.) - 863 (t.f.) - 763 (M.) - 724 (t.f.).

Spectre Raman

T = 24 h. V = 8 cm^3 Superfulgur

3130 (1) - 3091 (1) - 3046 (1) - 3031 (2) - 3022 (2) - 2993 (1) - 2938 (2) - 1743 (4) - 1648 (10) - 1586 (1) - 1429 (6) - 1293 (9) - 1171 (1) - 1108 (1) - 1024 (2) - 993 (3) - 985 (3) - 927 (4) - 863 (2) - 800 (1) - 752 (1) - 744 (1) - 682 (1) - 622 (4) - 582 (2) - 509 (1) - 449 (1) - 329 (2) - 256 (1).

B) MESURES POLAROGRAPHIQUES

Nous avons tracé tous nos polarogrammes à l'aide d'un polarographe PO4 Radiométer.

Les substances ont toujours été étudiées à des concentrations variant de 1×10^{-3} à 5×10^{-3} M dans une même solution de support.

1° - Solution de support

Cette solution, qu'on prépare chaque fois extemporanément, est constituée d'un mélange de dioxane (3 volumes) et d'eau distillée (1 volume) additionné de bromure de tétraéthylammonium (0,1 M) comme électrolyte de base et de gélatine (0,01 %) pour supprimer les maxima.

Tous ces produits sont choisis rigoureusement purs.

- Dioxane : il a été purifié suivant une technique dérivée de la méthode de Hess et Frahm (92). Le dioxane pur commercial est porté à l'ébullition à reflux pendant 24 h., en présence de soude en pastilles. On filtre et fait bouillir à reflux sur sodium métallique. L'ébullition est maintenue; on ajoute périodiquement de petites quantités de sodium jusqu'à ce que celui-ci reste inattaqué et flotte en perles brillantes à la surface du liquide (30 à 40 heures).

Le dioxane ainsi purifié, conservé sur sodium métallique, est distillé sur sodium et sous atmosphère d'azote, immédiatement avant chaque emploi : on en recueille la fraction E_{725} = 99,7-100°.

Ce dioxane (F = 11,5-11,7° pour 11,78) (90) ne contient en particulier plus de peroxyde et donne toute satisfaction en polarographie à condition d'être utilisé rapidement. Personnellement, nous ne nous sommes jamais servi de dioxane distillé depuis plus de trois heures.

- Bromure de tétraéthylammonium : ce sel, utilisé sans purification préalable, laisse apparaître une vague vers -1,9 volts attribuable à une petite quantité d'un sel de sodium ou de potassium comme impureté.

Une recristallisation dans l'alcool éthylique à 66 % (170 cc de solvant pour 100 g de sel) permet d'obtenir, avec un rendement de 70 % du bromure de tétraéthylammonium ne présentant plus aucune vague parasite.

2° - Préparation des liqueurs de mesure

On prépare préalablement :

1 - une solution 2 M de bromure de tétraéthylammonium dans l'eau distillée.

2 - une solution à 0,2 % de gélatine dans l'eau distillée.

3 - une solution 2×10^{-2} M, de la substance à étudier, dans du dioxane fraîchement distillé.

Dans une fiole jaugée de 20 cc on introduit, suivant la concentration désirée, de 1 à 5 cc de la solution 3 et on étend à 15 cc, exactement, avec du dioxane. On ajoute alors successivement 1 cc de la solution 1, environ 2,5 cc d'eau distillée et 1 cc de la solution 2 : finalement on ajuste à 20 cc avec de l'eau distillée.

La solution est transférée dans la cellule d'électrolyse, d'une contenance utile d'environ 10 cc, maintenue en permanence dans un thermostat à 25 $\pm$ 0,1° C. Elle y est désoxygénée par barbotage d'azote (*) (saturé en solvant par un barbotage préalable dans le mélange dioxane 75 % ; eau 25 %) durant 10 minutes, avant d'effectuer toute mesure.

Pour éviter la peroxydation du dioxane et la redissolution d'oxygène, on maintient, pendant toute la durée de l'enregistrement, un lent courant d'azote dans l'atmosphère surmontant la solution.

Pour les substances facilement volatiles comme l'hexatriène ou l'hexadiène yne, qui seraient en grande partie entraînées lors du barbotage d'azote, le mode opératoire doit être légèrement modifié. La solution est préparée comme précédemment mais on omet d'y mettre au début, la substance à examiner en solution dans le dioxane. Cette

---

(*) Préalablement l'azote est désoxygéné par deux barbotages successifs dans des solutions alcalines de pyrogallol, puis lavé à l'eau.

dernière (en quantité déterminée pour avoir une concentration connue $C = 1$ à $5\ M \times 10^{-3}$) est jointe à la solution de support, seulement après que le barbotage d'azote y ait été réalisé. Après homogénéisation par un deuxième barbotage rapide d'azote (2 à 3 secondes) on effectue la mesure. Cette façon de procéder permet d'opérer à concentration connue; par contre on observe dans le polarogramme une petite vague due à la réduction de l'oxygène apporté par la faible quantité de dioxane non désoxygénée.

III - CARACTERISTIQUES DU CAPILLAIRE

Le calcul du nombre d'électrons nécessaire à la réduction polarographique d'un composé, nécessite, pour être déterminé par la relation d'Ilkovič (cf. page 57) la connaissance de m (masse de mercure en mg écoulée par seconde) et de t (période de chute des gouttes).

Le débit (m) du capillaire est une constante de celui-ci, qu'on détermine en pesant la masse de mercure écoulée pendant un temps connu. Nous avons trouvé, pour le capillaire utilisé :
$m = 1{,}134\ mg/_{sec}$.

Par suite du phénomène d'électro-capillarité du mercure, la période de chute des gouttes est fonction du potentiel appliqué entre les électrodes. Nous avons construit, point par point, la courbe : $t = f\ (E)$ (fig. 18, page 116) en déterminant t pour chaque valeur de E, celui-ci variant par 0,1 unité entre 0 et - 2,6 volts. Une fois établie, cette courbe permet d'évaluer t pour toute valeur de E comprise dans cet intervalle.

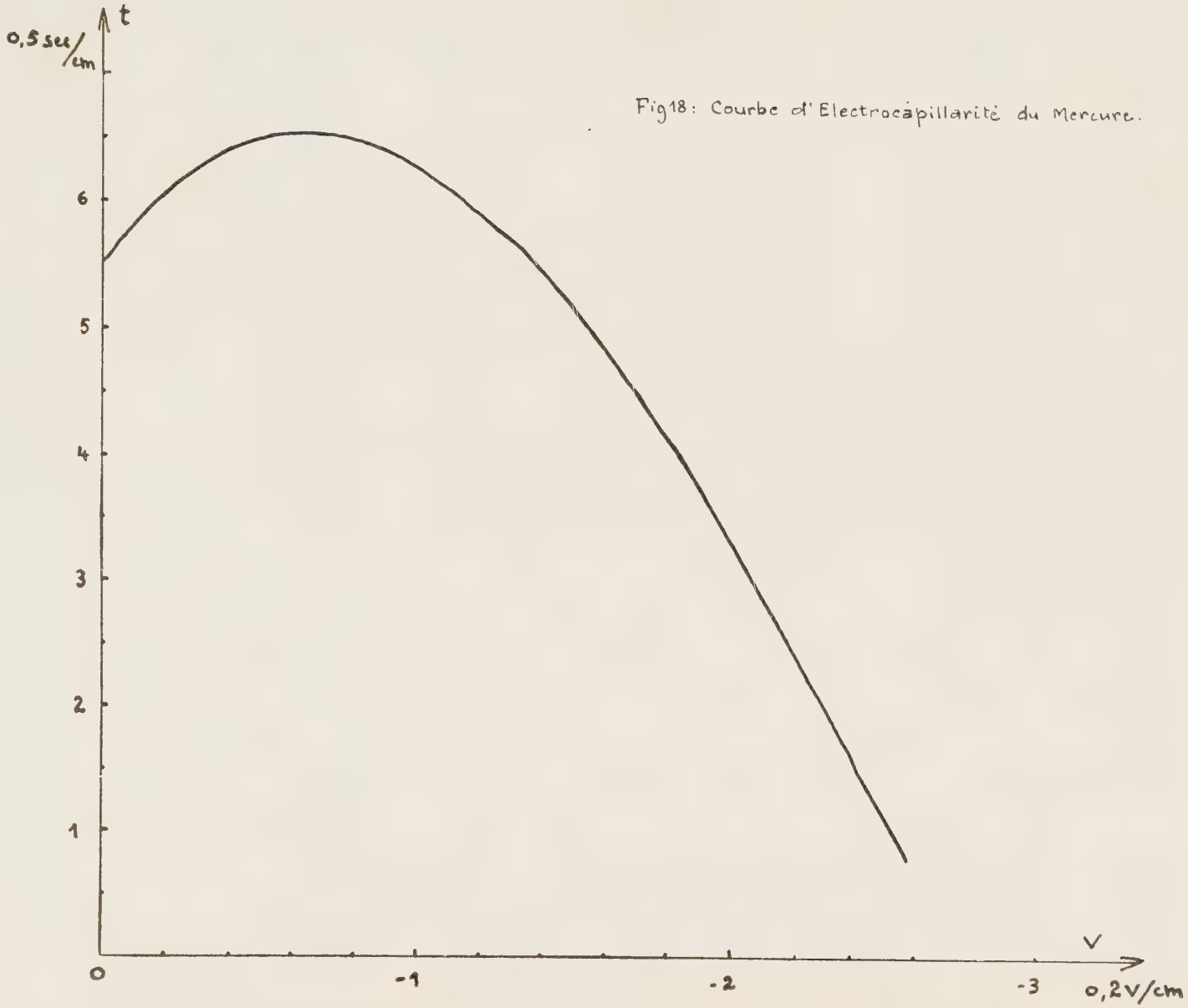


Fig 18 : Courbe d'Electrocapillarité du Mercure.

CONCLUSION

Le but de nos recherches était d'apporter une contribution à la connaissance des phénomènes de transposition allylique, dans le cas où ceux-ci concernent des hexadiènes disubstitués.

Il nous a été donné, ce faisant, de préparer quatre substances nouvelles et d'en identifier deux autres dont la structure était incertaine ou avait été mal interprétée. Parmi ces six composés cinq sont des hexadiènes- 1,3 trans disubstitués en - 5,6. On ne connaissait, avant ce travail, qu'un unique exemple de tels produits.

L'étude physico-chimique de la quinzaine d'hexadiènes divers appartenant à trois séries isomères, que nous avons ainsi déduits les uns des autres par filiations chimiques, nous a permis d'expliquer certaines particularités observées sur le plan expérimental. La structure moléculaire de chacun d'eux a été précisée par l'examen de spectres infra-rouge et Raman. Corrélativement la présence dans ces spectres de certaines bandes d'absorption et raies de diffusion a été reliée à celle de groupes structuraux particuliers dans l'architecture de ces molécules. La réduction polarographique des dichloro et dibromohexadiènes s'est montrée particulièrement instructive ; elle a été révélatrice du mécanisme de cette réduction.

Les mêmes raisonnements qui peuvent interpréter les résultats de nos observations polarographiques se montrent valables pour interpréter également tout phénomène de substitution purement chimique. Leurs conclusions sont en complet accord avec nos observations expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) GRINER, Ann. Chim., Phys. 1892, 26, 368.

(2) E.H. FARMER, B. LAROIA, T. SWITS et F. THORPE, J. Am. Chem., Soc. 1927, 2937.

(3) C. PREVOST, Ann. Chim., 1928, (10), 10, 356, 439.

(4) C. PREVOST et F. BIDON, Bull. Soc. Chim., 1954, 1408.

(5) P. KARRER et W. RINGHI, Helv. Chim. Acta, 1947, 30, 863 et 1171.

(6) Y. ETIENNE et R. SOULAS, Bull. Soc. Chim, 1957, 978.

(7) L. BATEMAN, J. CUNNEEN, J. FABIAN et H. KOCH, J. Chem. Soc., 1950, 936.

(8) J. LECOMTE et Y. NAVES, J. Chim. Phys., 1956, 53, 466.

(9) FOX et MARTIN, Proc. Roy. Soc., 1940, A. 175, 208.

(10) SHEPPARD et SIMPSON, Quart. Rev., 1952, 6, 1.

(11) A. POZEFSKY et N. COGGESHALL, Analyt. Chem., 1951, 23, 1611.

(12) SHEPPARD et SUTHERLAND., Prod. Roy. Soc. 1949, A.196, 195.

(13) L.S. BELLAMY, "The Infra-Red Spectra of Complexe Molecules", Methuen, London, Edition 1957, p. 50.

(14) M. R. FENSKE, W.G. BRAUN, etc..., Analyt. Chem, 1947, 19, 700.

(15) S.V. MARKOVA, P.A. BAZHULIN, etc... Optika i Spektroskopiya, 1, 1946, 1, 41 ; C.A, 1956, 13.413.

(16) V.R. SKVARCHENKO, Uchenye Zapiski Moskov. Gosundarst. Univ. im M.V. Lomonosova 1950, N° 131, 167 ; C.A., 1953, 9893.

(17) V.M. TATEVSKII, E.G. TRESHCHOVA V.R. SHVARCHENKO, etc..., Zhur. Fiz. Khim, 1949, 23, 657 ; C.A., 1953, 7345.

(18) A.P.I. Research Project 44, Carte 3248, 1/58.

(19) Tables annuelles des Constantes et Données numériques, V. XII, T. 15, Sec. 26, 53.

(20) Idem, V. XI, T. 15, Sec. 26, 57.

(21) P. COLOMBIER, Communication personnelle.

(22) Tables annuelles des Constantes et Données numériques, V. XII, T.15, Sec. 26, 61.

(23) Idem, V. XII, T. 15, Sec. 26, 65.

(24) H.W. THOMPSON et P. TORKINGTON, Trans. Far. Soc., 1946, 42, 432.

(25) R. RAMBAUD, Bull. Soc. Chim.,1934, 1212.

(26) O. DAM, Chem. Ber.,1949, 82, 137.

(27) R. RASMUSSEN et R. BRATTAIN, J. Chem. Phys., 1947, 15, 131 et 135.

(28) N. COGGESHALL, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1620.

(29) L.P. KUHN, J. Am. Chem. Soc.,1952, 74, 2492.

(30) A. ZEISS et M. TSUTSUI, J. Am. Chem. Soc.,1953, 75, 897.

(31) STUART et SUTHERLAND, J. Chem . Phys.,1955, 24, 559.

(32) H. THOMPSON et P. TORKINGTON, J. Chem. Soc.,1945, 640.

(33) R.R. HAMPTON et J.E. NEWELL, Analyt. Chem.,1949, 21, 914.

(34) JONES, HUMPHRIES, etc..., J. Am. Chem. Soc.,1951, 73, 3215.

(35) JONES et HERLING, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 1152.

(36) R. RASMUSSEN et R. BRATTAIN, J. Chem. Phys.,1947, 15, 20.

(37) BRADACS et KAHOVEC, Z. Phys. Chem.,1940, B.48, 63.

(38) R. RASMUSSEN, TUNNICLIFF et R. BRATTAIN, J. Chem. Phys., 1943, 11, 432.

(39) J. ALLAN, G. MEAKINS et M. WHITTING, J. Chem. Soc.,1955, 1874.

(40) O. CONNOR, J. Amer. Oil Chem. Soc.,1956, 33, 1.

(41) L. PIAUX et M. BOURGUEL, Ann. Chim.,1935, 4, 147.

(42) W.G.BRAUN, D.F. SPOSNER et M.R. FINSKE, Analyt. Chem., 1950, 22, 1074.

(43) E.R. BLOUT, M. FIELD et R. KARPLUS, J. Am. Chem. Soc.,1948, 70, 194.

(44) P. MARTINET, C.R.,1957, 245, 181 et 1014.

(45) BATES, JONES et WHITTING, J. Am. Chem. Soc.,1954, 76, 1854.

(46) C. PREVOST, Bull. Soc. Chim.,1941, 89.

(47) R. RASMUSSEN et R. BRATTAIN, J. Chem. Phys.,1947, 15, 120.

(48) D.M.S. Carte rose, N° 2.832, 9/57.

(49) G.F. WOODS et L.H. SCHWARTZMAN, J. Am. Chem. Soc.,1948, 70, 3394.

(50) K.K. GEORGIEFF, W.T. CAVE et K.G. BLAIKIE, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 5494.

(51) A. DADIEU et F. KOHLRAUSH, Ber.,1930, 63, 1657.

(52) R. LESPIEAU et LOMBARD, Bull. Soc. Chim.,1935, 2, 360.

(53) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO et S. NOZIRI, Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res., 1936, 29,63.

(54) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO et K. HIGASI, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.,1934, 25, 159 ; Physik. Z. 1934, 35, 905.

(55) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, I. WATANABE, T. SHIMANONCHI, J. Chem. Phys.,1949, 17, 663.

(56) O.N. WITT, Ber.,1876, 9, 552.

(57) E.A. BRAUDE, Ann. Repts. Progr. Chem. (Chem. Soc. London), 1945, 42, 105.

(58) A. BRORAWOY, J. Chem. Soc.,1939, 1177.

(59) R.B. WOODWARD, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 72.

(60) SMAKULA, Angew. Chem.,1937, 47, 657.

(61) H. BOOKER, L. EVANS et A. GILLAM, J. Chem. Soc., 1940, 1453.

(62) K. ALDER et H. VON BRACHEL, Liebigs. Ann.,1957, 608, 195.

(63) L. BATEMAN, J. CUNNEEN, J. FABIAN et M. KOCH, J. Chem. Soc., 1950, 940.

(64) E.A. BRAUDE et F.C. NACHOD, "Determination of organic strutures by physical methods",Academic Press New-York, 1955, p. 156.

(65) URION, Ann. Chim.,1934,(11),1.

(66) M. VON STAKELBERG et W. STRACKE, Z. Electrochem.,1949, 53, 118.

(67) C. PREVOST et P. SOUCHAY, Bull. Soc. Chim.,1951, 18, 714.

(68) A. KIRRMANN et M. KLEINE-PETER, Bull. Soc. Chim.,1957, 894.

(69) I.M. KOLTHOFF et J.J. LINGANE,"Polarography",Interscience Publishers,New-York, 1952, vol. 1, p. 43.

(70) G.W.C. MILNER, "The Principles and applications of Polarography",Longmans, Green and Co, London, 1957, p. 37.

(71) H. A. LAITINEN et S. WAWZONEK, J. Am. Chem. Soc.,1942, 64, 2365.

(72) P.J. ELVING et C.S. TANG, J. Am. Chem. Soc.,1950, 72, 3244.

(73) G.W.C. MILNER, (loc. cit.), p. 473.

(74) P. DELAHAY et J.E. STRASSNER, J. Am. Chem. Soc.,1952, 74, 893.

(75) R. BRDICKA et K. WIESNER, Coll. Czech. Chem. Comm.,1947, 12, 138.

(76) J. KOUTECKY, R. BRDICKA et V. HANNY, Coll. Czech. Chem. Comm.,1953, 18, 611.

(77) M. FIELD et E.R. BLOUT, J. Am. Chem. Soc.,1948, 70, 930.

(78) H.A. LAITINEN et S. WAWZONEK, J. Am. Chem. Soc.,1942, 64, 1765.

(79) G.J. HOIJTINK et J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1953, 72, 691.

(80) G.J. HOIJTINK et J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1952, 71, 1089; 1953, 72, 691 ; 1953, 72, 903.

(81) P. MARTINET, Travaux non publiés.

(82) I.M. KOLTHOFF et C.S. MILLER, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2732.

(83) A. KIRRMANN et F. TAILLY, C.R., 1959, 248, 1177.

(84) A. KIRRMANN et D. HAAS, Bull. Soc. Chim., 1960, 783.

(85) F. LAMBERT et K. KOBAYASHI, Chem, and Ind. (London), 1958, 30, 949.

(86) M.J.S. DEWAR, "The electronic Theory of Organic Chemistry", Oxford University Press, London, 1949; Bull. Soc. Chim., 1951, p. C 71.

(87) I.D. VEBB, U.S. 2.485.225, 18 X 1959 ; C.A., 1949, 2551.

(88) J.M. DOLGOPOL'SKII, J.M. DOBROMILSKAYA et K.N. PODKOPAEVA, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 1947, 17, 695 ; C.A., 1948, 2574.

(89) SHEPPARD, J. Chem. Phys., 1949, 17, 74.

(90) J. TIMMERMANS, "Physico-Chemical Constants of pure organic compounds", Elsevier, 1950 p. 502.

(91) J.C. HWA, P.L. de BENNEVILLE et H. SIMS, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 2537.

(92) K. HESS et H. FRAHM, Ber., 1938, 71, 2627.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 2

PREMIERE PARTIE

Chapitre 1 : Les Réactions chimiques

A) Réactions de substitution dans la Série des Hexadiènes- 1,5 disubstitués en 3,4 5

B) Réactions de substitution dans la Série des Hexadiènes- 2,4 trans-trans disubstitués en 1,6 7

C) Réactions de substitution dans la Série des Hexadiènes- 1,3 trans disubstitués en 5,6 9

D) Réactions de déshalogénation des dihalogéno-hexadiènes 11

Chapitre 2 : Propriétés spectrales des hexadiènes disubstitués, relation avec leur structure

A) Spectres de vibration-rotation (Infra-Rouge et Raman) 15

B) Spectres électroniques (ultra-violet) 48

Chapitre 3 : Etude polarographique des Hexadiènes disubstitués

A) Réduction polarographique des substances halogénées organiques 55

B) Dihalogéno hexadiènes conjugués 57

C) Hexadiènes disubstitués autres que les dihalogénures 75

Chapitre 4 : Essais d'interprétation des mécanismes de réaction.

A) Mécanisme de la réduction polarographique des dihalogéno hexadiènes conjugués 76

B) Mécanisme des réactions de substitution 84

DEUXIEME PARTIE

Chapitre 1 : Hexadiènes disubstitués

A) Divinylglycol 93

B) Halogénation du divinylglycol 94

C) Acétylation des dichlorohexadiènes 98

D) Ethoxylation du dichloro- 1,6 hexadiène-2,4 trans-trans 100

E) Saponification des diacétoxy hexadiènes 100

F) Réaction de déshalogénation 101

Chapitre 2 : Mesures physico-chimiques, mode opératoire

A) Spectres infra-rouge et Raman 106

B) Mesures polarographiques 112

CONCLUSION 117

BIBLIOGRAPHIE 118

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

PRECIPITATION ELECTROSTATIQUE DES PARTICULES RADIOACTIVES

VU ET APPROUVE,
CLERMONT-FERRAND, le 9 JUIN 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. REMY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,
CLERMONT-FERRAND, le 13 JUIN 1961

Le Recteur de l'Académie de Clermont,

E. LAPALUS